

Untersuchungen an substituierten Pyrimidinen und verwandten Verbindungen

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades der
Naturwissenschaften im Fachbereich Chemie
der Universität Duisburg-Essen

vorgelegt von
URSULA MARIA LOTTERMOSER
aus Essen

2004

Prüfungsvorsitzender:	Prof. Dr. R. Boese
Referent :	Prof. Dr. P. Rademacher
Korreferent :	Prof. Dr. M. Mazik
Tag der Disputation :	02.03.2004

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 1997 bis Januar 2004 am Institut für Organische Chemie der Universität GH Essen bzw. Universität Duisburg-Essen angefertigt. Mein Dank gilt vor allem meinem Doktorvater

Herrn Prof. Dr. P. Rademacher

für die interessante Themenstellung und die mir gewährte freundliche Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Frau Prof. Dr. M. Mazik danke ich für die Übernahme des Korreferates und die zur Verfügung gestellten Verbindungen.

Herrn Prof. Dr. R. Sustmann und Herrn W. Sicking danke ich für die Überlassung des Programmes PERGRA.

Für die Durchführung der Röntgenstrukturanalyse danke ich Herrn Prof. Dr. R. Boese und Herrn D. Bläser.

Für die Erstellung zahlreicher Analysen, die Beantwortung fachspezifischer Fragen und sonstiger Unterstützung, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, danke ich Herrn H. Bandmann, Frau Dr. A. Gehrke, Herrn W. Karow, Herrn K. Kowski, Herrn R. Poppek, Herrn Dr. T. Schaller und Herrn W. Sicking.

Weiterhin gilt mein Dank allen ehemaligen und derzeitigen Mitarbeitern des Institutes für Organische Chemie für das angenehme Arbeitsklima. Dies gilt besonders für Herrn K. Kowski, Herrn R. Poppek, Frau I. Reiter, Frau B. Hachel, Herrn Dr. W. Radunz, Herrn Dr. F. Wurche, Herrn B. Kahlert, Herrn R. Schmalz, Herrn G. Dierckes, Herrn Dr. B. Porath und Herrn Dr. U. Albersmeyer.

Schließlich möchte ich Herrn Dr. W. Radunz und meinen besten Freundinnen Frau M. Hausmann und Frau K. Taschner für ihre besondere Unterstützung danken. Auch meinen Eltern gilt mein herzlicher Dank für ihre stete Ermutigung und Unterstützung.

Für meine Ma

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Problemstellung und Arbeitsplan	4
3	Verwendete Methoden	7
3.1	Röntgenstrukturanalyse	7
3.2	Photoelektronenspektroskopie	8
3.3	Theoretische Methoden	9
4	„through-space“- und „through-bond“- Wechselwirkungen	12
5	Synthese der Verbindungen	14
5.1	Ethynyl-substituierte Hetarene	14
5.2	5,8-Dibromchinolin (2a)	15
5.3	5,8-Dibromchinoxalin (3c)	16
5.4	4,8-Dichlor-1,5-naphthyridin (4f)	17
5.5	1,9-Dichlorphenazin (5a) und 1,9-Dibromphenazin (5b)	18
5.6	1,6-Dichlorphenazin (6a)	19
5.7	Diskussion	19
6	Strukturanalyse von 2-Ethynylpyrimidin (1) und 5-Ethynylpyrimidin (9)	20
7	Elektronische Struktur der Ethynyl-substituierten Pyrimidine	26
7.1	PE-Spektren von Pyrimidin (11), Ethynylbenzol (10), 2- und 5-Ethynylpyrimidin (1, 9)	26
7.1.1	Pyrimidin (11)	26
7.1.2	Ethynylbenzol (10)	30
7.1.3	2-Ethynylpyrimidin (1)	32
7.1.4	5-Ethynylpyrimidin (9)	34
7.2	Diskussion	35
8	Elektronische Struktur der Pyrimidine 11-25	39
8.1	PE-Spektren von Pyrimidin und den Derivaten 12, 13, 15-23 und 25	39
8.1.1	Pyrimidin (11)	39
8.1.2	4-Methylpyrimidin (12)	40
8.1.3	2-Aminopyrimidin (13)	42
8.1.4	2-Amino-4-methylpyrimidin (14)	45
8.1.5	2-Amino-4,6-dimethylpyrimidin (15)	46
8.1.6	2-Amino-4-chlor-6-methylpyrimidin (16)	49

8.1.7	2-Amino-4,6-dichlorpyrimidin (17)	52
8.1.8	2-Amino-4-chlor-6-methoxypyrimidin (18)	54
8.1.9	2-Amino-4-methoxy-6-methylpyrimidin (19)	56
8.1.10	2-Amino-4,6-dimethoxypyrimidin (20)	58
8.1.11	2-Amino-4-hydroxy-6-methylpyrimidin (21)	60
8.1.12	2,4-Bis(dimethylamino)-6-methylpyrimidin (22)	62
8.1.13	2,4-Bis(dimethylamino)-5,6-dimethylpyrimidin (23)	64
8.1.14	2,4-Bis(dimethylamino)-5-ethyl-6-methylpyrimidin (24)	66
8.1.15	2,4-Bis(dimethylamino)-5-isopropyl-6-methylpyrimidin (25)	67
8.2	Korrelationsanalyse von Substituenteneffekten	68
8.3	Diskussion	75
9	Zusammenfassung	77
10	Experimenteller Teil	80
10.1	Verwendete Geräte und Methoden	80
10.1.1	Kernresonanzspektren	80
10.1.2	Infrarotspektren	80
10.1.3	Massenspektren	80
10.1.4	Röntgenstrukturanalyse	81
10.1.5	Schmelzpunkte	81
10.1.6	Photoelektronenspektroskopie	81
10.1.7	Quantenchemische Berechnungen	82
10.2	Synthese der Verbindungen	82
10.2.1	2-Ethynylpyrimidin (1)	82
10.2.2	5,8-Diethynylchinolin (2)	84
10.2.2.1	5,8-Dibromchinolin (2a)	84
10.2.2.2	5,8-Diethynylchinolin (2)	85
10.2.3	5,8-Diethynylchinoxalin (3)	86
10.2.3.1	4,7-Dibrom-2,1,3-benzothiadiazol (3a)	86
10.2.3.2	1,2-Diamino-3,6-dibrombenzol (3b)	87
10.2.3.3	5,8-Dibromchinoxalin (3c)	88
10.2.3.4	5,8-Diethynylchinoxalin (3)	89
10.2.4	Syntheseversuch von 4,8-Diethynyl-1,5-naphthyridin (4)	91
10.2.4.1	3-Amino-4-hydroxypyridin (4a)	91
10.2.4.2	Diethyl[(4-hydroxy-3-pyridyl)amino]methylenmalonat (4b)	91

10.2.4.3	3-Carbethoxy-4,8-dihydroxy-1,5-naphthyridin (4c)	91
10.2.4.4	3-Carboxy-4,8-dihydroxy-1,5-naphthyridin (4d)	92
10.2.4.5	4,8-Dihydroxy-1,5-naphthyridin (4e)	92
10.2.4.6	4,8-Dichlor-1,5-naphthyridin (4f)	92
10.2.5	Syntheseversuch von 1,9-Diethinylphenazin (5)	93
10.2.5.1	1,9-Dichlorphenazin (5a)	93
10.2.5.2	1,9-Diethinylphenazin (5)	94
10.2.5.3	1,9-Dibromphenazin (5b)	95
10.2.6	Syntheseversuch von 1,6-Diethinylphenazin (6)	96
10.2.6.1	1,6-Dichlorphenazin (6a)	96
10.2.6.2	1,6-Diethinylphenazin (6)	97
10.2.7	Syntheseversuch von 1,5-Diethinylanthrachinon (8)	97
10.3	Übrige Verbindungen	98
11	Röntgenstrukturanalyse	99
12	Literatur	102

1 Einleitung

'Crystal engineering' befasst sich mit der Entwicklung räumlicher Strukturen aus organischen Molekulkristallen und verwendet zwischenmolekulare Wechselwirkungen für die Bildung von Kristallpackungen und deren Aufbau zu neuen Feststoffen mit spezifischen topologischen Merkmalen, chemischen Funktionen und physikalischen Eigenschaften.^[1,2] Für die Konstruktion solcher Molekulkristalle sind unter den intermolekularen Wechselwirkungen besonders die Wasserstoffbrückenbindungen von Bedeutung.

Zur Planung der neuen Feststoffe werden Informationen über stabile Motive bzw. Synthone benötigt, aus denen ein Kristallgitter aufgebaut werden soll.^[3] Unter diesen supramolekularen Synthonen werden Struktureinheiten in Supramolekülen verstanden, die über Wechselwirkungen miteinander zu unterschiedlichen Netzwerken führen können. Die supramolekularen Synthone ergeben also die räumliche Anordnung durch intermolekulare Wechselwirkungen, für die einige Beispiele in Abbildung 1.1 dargestellt sind.

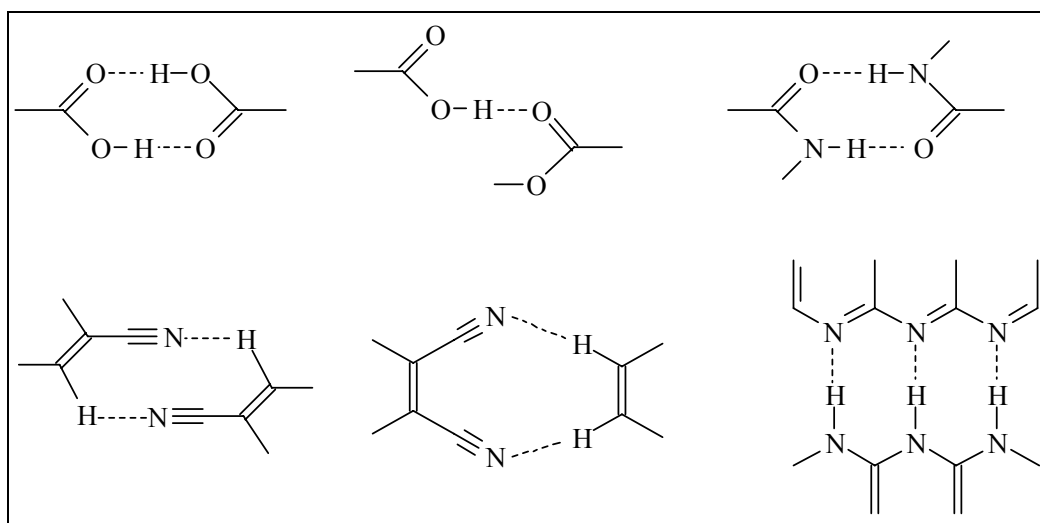


Abb. 1.1: Beispiele für supramolekulare Synthone.

Mit ihnen sollen bestimmte Muster wie Bänder, Blätter, Schichten, Kanäle, Röhren und Hohlräume, die geeignet funktionalisiert werden können, gebildet werden. Für die Supramolekulare Chemie ist der feste Zustand von besonderer Bedeutung, da viele der schwächeren Wechselwirkungen in Lösung fehlen oder zumindest beeinträchtigt sind. Supramoleküle sind nicht nur Ansammlungen von Molekülen; ihre Strukturen und charakteristischen Eigenschaften unterscheiden sich von den Summeneigenschaften der sie aufbauenden Moleküle.

Wegen der Stärke und Direktionalität von Wasserstoffbrückenbindungen kann die molekulare Erkennung durch diese gesteuert werden.^[4] Ihre Energien liegen im Bereich zwischen den van der Waals-Wechselwirkungen und der kovalenten Bindung und haben einen Wert zwischen 8 und 30 kJ/mol bei ungeladenen Systemen. Damit handelt es sich um eine mäßig schwache Bindung, deren Stärke oft weniger als 10% der Bindungsstärke einer kovalenten Bindung beträgt.^[5]

Um eine Wasserstoffbrückenbindung $X-H\cdots A$ (mit X = Donor und A = Akzeptor) geometrisch zu beschreiben, werden die drei Parameter d , θ und r verwendet, wobei d den Abstand zwischen dem Wasserstoffatom und dem Akzeptor A , θ den $X-H\cdots A$ Winkel und r den $X-H$ -Abstand beschreibt (Abbildung 1.2).

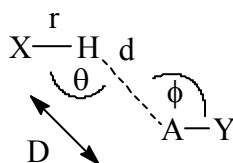


Abb. 1.2: Geometrieparameter der Wasserstoffbrückenbindung.

Der Abstand D zwischen dem Donor X und dem Akzeptor A sowie der Akzeptorwinkel ϕ bei einer auf der Akzeptor-Seite erweiterten Wasserstoffbrücke $X-H\cdots A-Y$ und der Torsionswinkel um $H\cdots A$ können als zusätzliche Parameter herangezogen werden.

Wasserstoffbrückenbindungen können z.B. entsprechend ihrer geometrischen, energetischen oder thermodynamischen Eigenschaften als sehr stark, stark oder schwach klassifiziert werden. Dabei sind die Übergänge fließend, und es kann keine klare Grenze gezogen werden, da die Bereiche der einzelnen Eigenschaften ineinander übergehen.

Sehr starke Wasserstoffbrücken werden zwischen aktivierten Donoren und Akzeptoren gebildet und zeigen einen kovalenten Charakter. Dies wird häufig bei Säuren und ihren konjugierten Basen beobachtet. Der Übergang zu den starken Wasserstoffbrücken ist mit einem Wechsel vom quasi-kovalenten zum elektrostatischen Zustand verbunden. Die letztgenannte Eigenschaft ist hier besonders stark, obwohl im Prinzip alle Wasserstoffbrücken elektrostatischer Natur sind. Dagegen variieren die schwachen Brücken in einem Bereich, der, wie bei $C\equiv C-H\cdots O/N$, noch einen deutlichen elektrostatischen Charakter aufweist, bis zu dem

Gebiet der Wechselwirkungen, die kaum stärker als van der Waals-Kräfte sind, wie $\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}\cdots\pi$.^[4]

Die Wasserstoffbrückenbindungen, die in dieser Arbeit betrachtet werden sollen, fallen in das Gebiet der schwachen Brücken.

Donor- und Akzeptorsubstituenten, die als Synthone bei der Bildung von Kristallpackungen Verwendung finden, zeigen einen Einfluss auf die elektronische Struktur des sie tragenden Stammsystems. Deshalb ist hier auch die Kenntnis der elektronischen Struktur von Bedeutung. Der Effekt der Wechselwirkung von Substituentenorbitalen mit den Orbitalen am Grundkörper eines Moleküls auf die elektronische Struktur kann mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie untersucht werden.

2 Problemstellung und Arbeitsplan

Gut untersucht sind Systeme mit $X-H\cdots A$ -Wechselwirkungen ($X, A = O, N$),^[6,7] die zu den starken Wasserstoffbrücken zählen. In den Bereich schwacher Wasserstoffbrücken fallen weniger bekannte Systeme mit $C-H\cdots O/N$ -Wechselwirkungen, deren Verwendungsmöglichkeit für den gezielten Aufbau von Molekulkristallen im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden soll. Die Ethinylgruppe ist mit ihrem sauren Proton als Donor gut geeignet, mit dem einsamen Elektronenpaar des Stickstoffatoms in Hetarenen als Akzeptor Wasserstoffbrücken auszubilden. Durch diese intermolekulare Wechselwirkung als Verbindungsglied sollte es möglich sein, Kristallstrukturen mit den Molekülen als Knoten aufzubauen. Um zu prüfen, ob Moleküle, die sowohl den Donor als auch den Akzeptor enthalten, geeignet sind, sich zu ein- (lineare Ketten oder Bänder), zwei- oder dreidimensionalen Netzwerken zusammenzufügen, sollen die in Abbildung 2.1 dargestellten Ethinyl-substituierten Hetarene und chinoiden Systeme in dieser Arbeit synthetisiert werden. Dabei können wahrscheinlich die sehr schwachen Wasserstoffbrücken $C-H\cdots\pi$ innerhalb der gewählten Moleküle unterstützend zur Bildung der Netzwerke mitwirken.

Weiterhin sollen die elektronischen Strukturen von 2- und 5-Ethinylpyrimidin (**1** und **9**) untersucht werden. Dazu sollen ihre He(I)-Photoelektronenspektren mit denen von Ethinylbenzol (**10**) und Pyrimidin (**11**) verglichen werden (Abbildung 2.2). Darüber hinaus werden die Spektren auf der Grundlage des Koopmans-Theorems^[8] mit Ergebnissen aus den semiempirischen Rechenmethoden AM1 und PM3 sowie der HF/DFT-Hybridmethode B3LYP mit dem Basissatz 6-31+G* interpretiert. In diesem Zusammenhang soll die Anwendbarkeit von Rechenmethoden auf die Bestimmung von Moleküldaten für die semiempirischen Methoden AM1 und PM3 sowie für die DFT-Methode B3LYP überprüft werden. Hierzu werden Daten aus den Röntgenstrukturanalysen und Messwerte aus den He(I)-Photoelektronenspektren mit Ergebnissen aus den genannten Rechenmethoden verglichen.

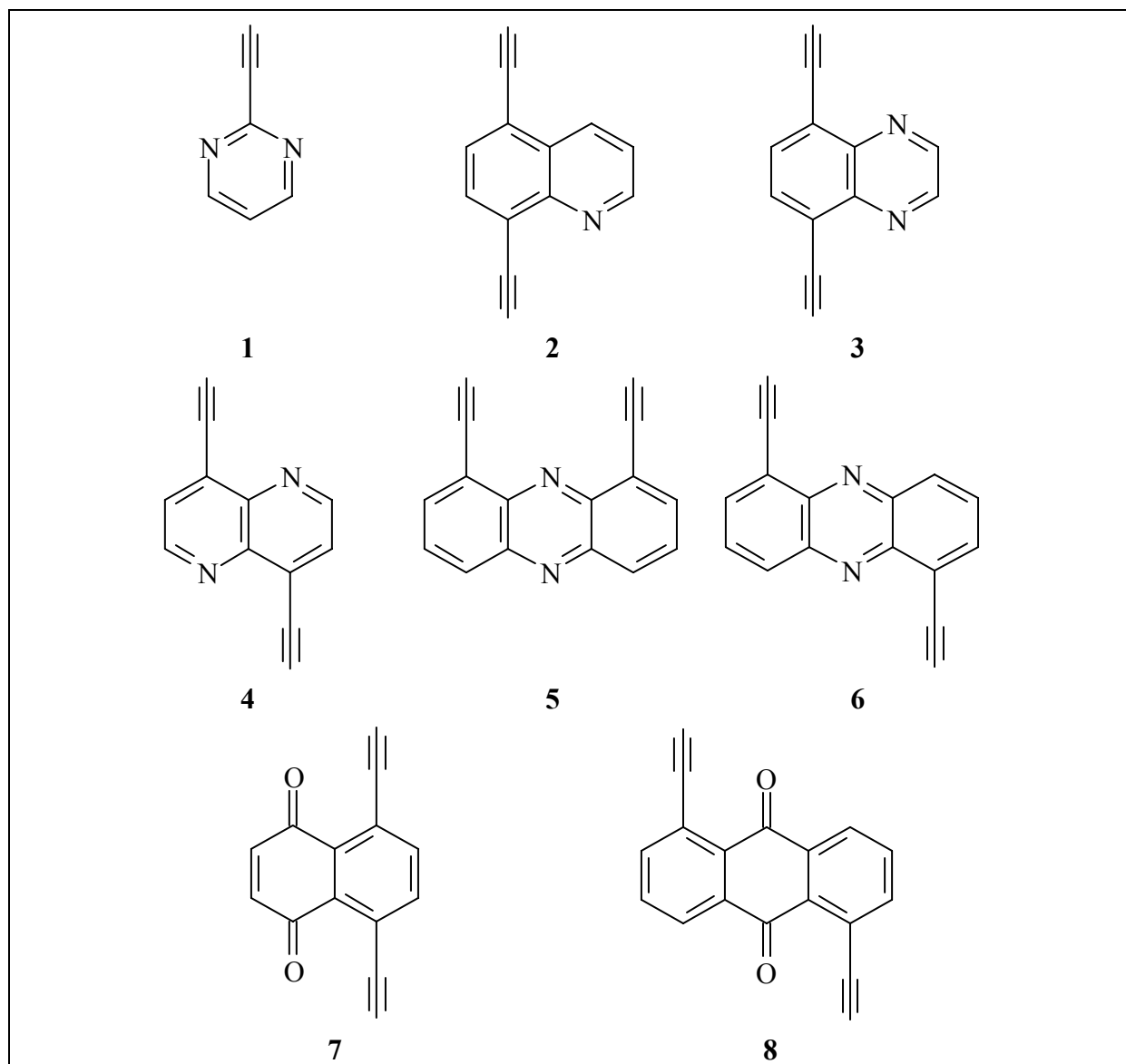


Abb. 2.1: Übersicht über die Ethinyl-substituierten Hetarene und chinoiden Systeme **1-8**.

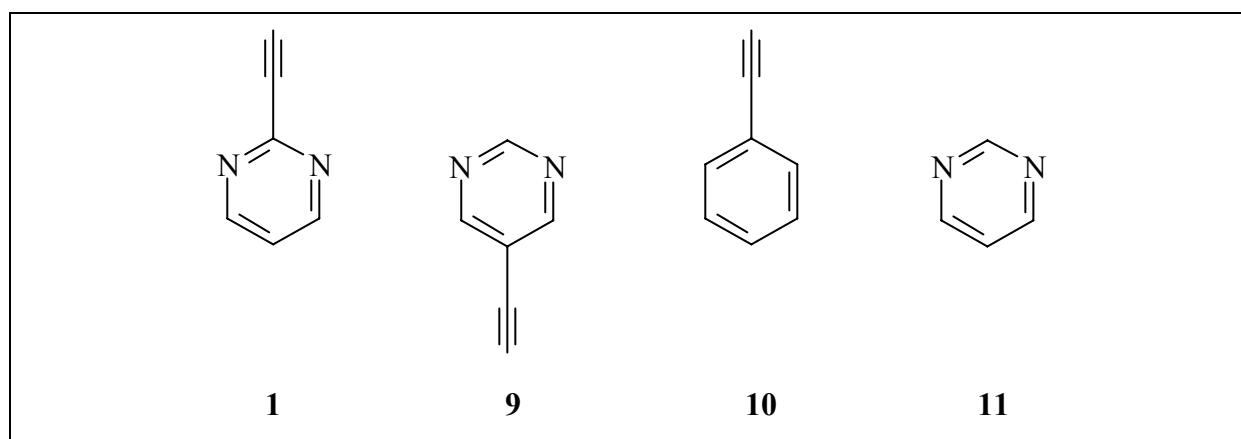


Abb. 2.2: 2- und 5-Ethinylpyrimidin (**1** und **9**), Ethinylbenzol (**10**) und Pyrimidin (**11**).

Um genauere Informationen darüber zu erhalten, wie sich der Substituenteneinfluss auf die elektronische Struktur des Pyrimidinringes auswirkt, werden die PE-Spektren der Verbindungen **12** - **25** (Abbildung 2.3) aufgenommen und ebenfalls unter Zuhilfenahme der oben genannten Rechenmethoden analysiert. Hier ist besonders der Effekt, den die verschiedenen Substituentenorbitale auf die n-Orbitale an den Stickstoffatomen im Pyrimidinring ausüben, von Interesse.

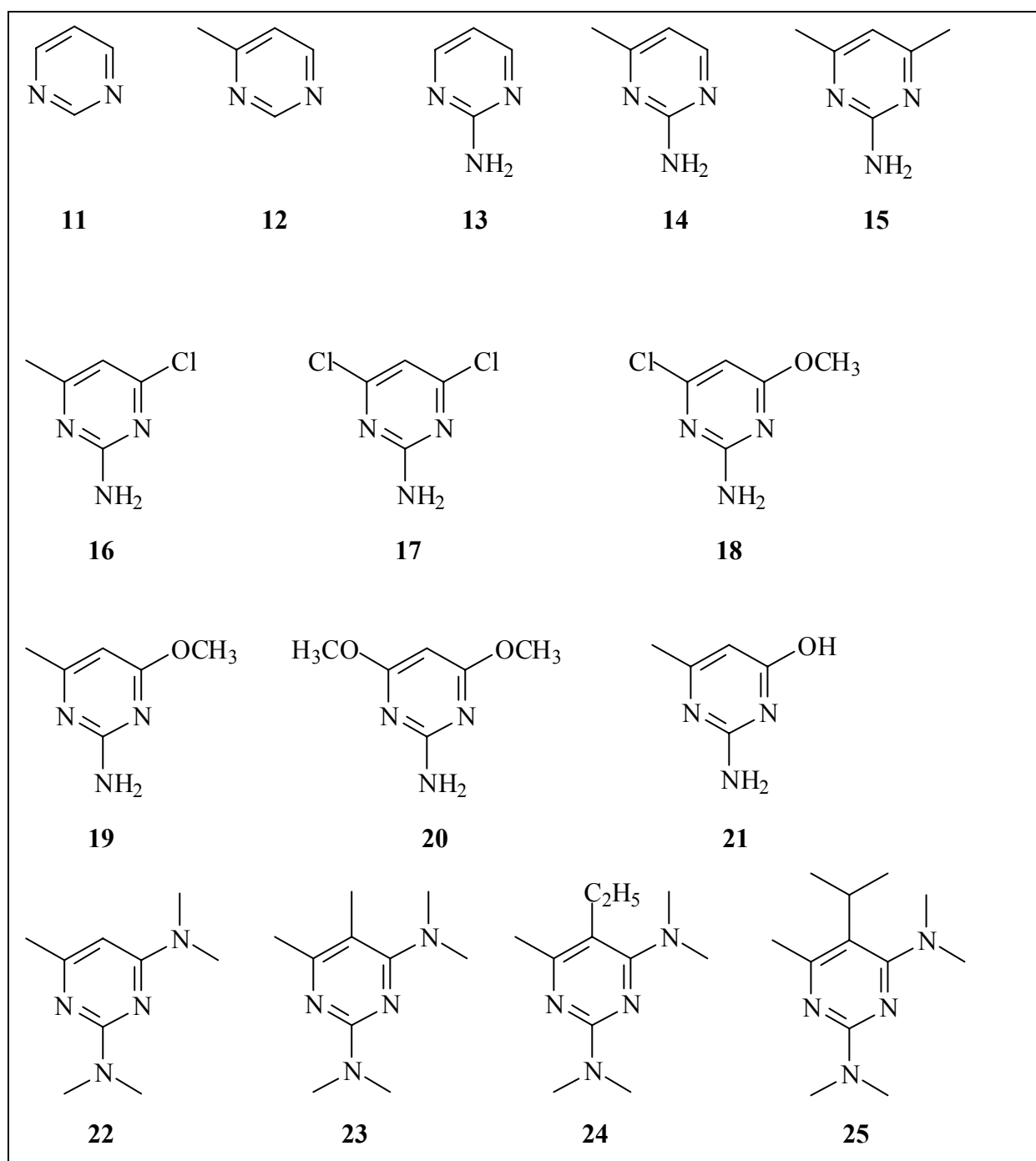


Abb. 2.3: Pyrimidin (**11**) und substituierte Pyrimidine **12-25**.

3 Verwendete Methoden

3.1 Röntgenstrukturanalyse

Mit der Röntgenstrukturanalyse (RSA)^[9,10] wird die räumliche Anordnung der Atome in einer kristallinen Verbindung bestimmt. Daraus können Strukturdaten wie Konstitution, Konformation, genaue Bindungslängen und Winkel ermittelt werden.

1912 entdeckte Laue, dass elektromagnetische Strahlung mit Wellenlängen in der Größenordnung von Atomabständen ($\lambda = 50 - 230 \text{ pm}$) am Kristallgitter gebeugt wird. Der Effekt, bei dem die Strahlung ohne Änderung der Wellenlänge am Kristallgitter durch Interferenz zu zahlreichen Reflexen abgelenkt wird, bildet die Grundlage der Röntgenstrukturanalyse.

In der Braggschen Gleichung^[11] (Gleichung 1) wird beschrieben, dass die Bestrahlung eines Einkristalls mit Röntgenlicht nur dann zur Interferenz führt, wenn der Gangunterschied zwischen zwei Strahlen ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge λ ist.

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta \quad (1)$$

Hier ist d_{hkl} der Netzebenenabstand mit den Millerschen Indices h , k und l , die die Orientierung im Raum beschreiben und θ der Reflexionswinkel.

Die Strukturparameter lassen sich aus dem registrierten Interferenzmuster der Gitteratome bestimmen. Aus der Symmetrie des Beugungsbildes erhält man Informationen über das Kristallsystem und die Raumgruppe, die Lage der Reflexe ermöglicht die Bestimmung des Beugungswinkels und der Gitterkonstanten. Aus der Intensität der Reflexe kann der Inhalt der Elementarzelle und damit die Struktur der Moleküle im Kristall ermittelt werden. Um die experimentellen Daten mit Ergebnissen aus theoretischen Modellen in Einklang zu bringen, wird eine optimale Anpassung der berechneten an die beobachteten Strukturdaten mit Hilfe von Prozessrechnern durchgeführt. Durch die RSA kann die Lage der Wasserstoffatome nicht exakt bestimmt werden, da mit ihr Elektronendichten gemessen werden und deren Maximum nicht am Zentrum des Wasserstoffatoms liegt, sondern auf das an dieses gebundene Atom hin verschoben ist. Deshalb wird die Lage der Wasserstoffatome aus Erfahrungswerten berechnet oder muß durch andere Methoden, am besten durch Neutronenbeugung, ermittelt werden.

3.2 Photoelektronenspektroskopie

Die Photoelektronenspektroskopie (PES) ist eine geeignete Methode zur Bestimmung von Strukturen, elektronischen Eigenschaften und Konformationen von Molekülen. Eine gasförmige Substanzprobe wird mit monochromatischem Licht bekannter Wellenlänge bestrahlt, wobei je nach verwendeter Strahlungsquelle zwischen der UV-Photoelektronenspektroskopie (UPS) und der Röntgenstrahlen-Photoelektronenspektroskopie (XPS oder ESCA) unterschieden wird.^[12-15]

Als Grundlage zur Auswertung von PE-Spektren dient der Photoelektrische Effekt.^[16]

Wird ein Molekül M mit monochromatischem Licht ausreichender Energie bestrahlt, so wird es unter Emission eines Photoelektrons zu seinem Radikalkation $M^{+\cdot}$ ionisiert.



Nach dem Einsteinschen Frequenzgesetz (Gleichung 3) ermittelt man die zur Ionisation benötigte Energie (IP) aus der gesamten eingestrahnten Energie $h\nu$ und der kinetischen Energie E_{kin} der emittierten Photoelektronen.

$$IP = h\nu - E_{\text{kin}} \quad (3)$$

Aufgrund des großen Massenunterschiedes von Molekülen und Elektronen kann man die Änderung der kinetischen Energie der Molekülkationen im Vergleich zu den Molekülen vernachlässigen.

Gemäß dem Koopmans-Theorem^[8] sind die gemessenen vertikalen Ionisationspotentiale (IP) mit den negativen Orbitalenergien ($-\varepsilon$) aus SCF-Rechnungen gleichzusetzen.

$$IP_{i,v} = -\varepsilon_i^{\text{SCF}} \quad (4)$$

Die aus DFT-Methoden erhaltenen Kohn-Sham Orbitale sind keine SCF MOs. Sie können aber dennoch für die Interpretation von PE-Spektren verwendet werden.^[17]

Mit der Ionisation werden gleichzeitig Schwingungen angeregt, die durch die Schwingungsfeinstruktur der Ionisationsbanden in den PE-Spektren erkennbar sind. Aus dem Schwingungsgrundzustand des Moleküls erfolgt die Ionisation in verschiedene Schwingungszustände

des Radikalkations. Die größte Wahrscheinlichkeit besitzt dabei nach dem Franck-Condon-Prinzip^[18,19] der vertikale Übergang in den n-ten Schwingungszustand, der deshalb dem Maximum der Ionisationsbande im PE-Spektrum und damit dem vertikalen Ionisationspotential entspricht. Hier erfolgt der Übergang sehr schnell, so dass die Geometrie des Moleküls nicht verändert wird. Dagegen wird die Ionisation in den Schwingungsgrundzustand des Radikalkations, die die geringste Energie erfordert, als adiabatischer Übergang bezeichnet.^[20,21]

Durch Form und Feinstruktur der Ionisationsbanden, sowie dem Vergleich mit Ergebnissen aus quantenchemischen Rechnungen können die Ionisationspotentiale besetzten Molekülorbitalen zugeordnet werden.

3.3 Theoretische Methoden

Grundsätzlich werden die theoretischen Methoden in molekülmechanische und quantenchemische Methoden unterschieden. Die molekülmechanischen Methoden^[22,23] oder Kraftfeld-Rechnungen basieren auf der Annahme, dass zwischen den Atomen eines Moleküls attraktive und repulsive Kräfte wirken, die mit den Gesetzen der klassischen Mechanik beschrieben werden können. Ein Molekül setzt sich aus miteinander verbundenen Atomen zusammen, und seine Geometrie kann aus den Bindungslängen, Bindungswinkeln und Torsionswinkeln hergeleitet werden. Dabei sollen keine großen Abweichungen von Standardwerten für diese Größen auftreten.

Um eine möglichst spannungsfreie Geometrie zu erhalten und die Energie der Moleküle berechnen zu können, werden empirisch entwickelte Potentialfunktionen, sogenannte Kraftfelder verwendet. Dabei werden für Modell-Verbindungen die Parameter solange variiert, bis eine gute Übereinstimmung von berechneten und experimentellen Eigenschaften der Moleküle, wie z.B. Bildungswärmen, Geometrien oder Dipolmomente, vorliegt. Diese Kraftfeld-Parameter können anschließend zur Berechnung ähnlicher Moleküle eingesetzt werden.

Molekülmechanische Methoden benötigen einen relativ geringen Rechenzeitaufwand und können daher große Moleküle, z.B. Proteine, in kurzer Zeit berechnen oder zur Voroptimierung der Struktur für anspruchsvollere Rechnungen eingesetzt werden. Der Nachteil liegt darin begründet, dass keine systematische Verbesserung der Rechenergebnisse erzielt werden kann. Ein Beispiel für ein Kraftfeld ist das von Allinger entwickelte MMX-Kraftfeld.

Bei den quantenchemischen Methoden^[24-26] geht man von der Bestimmung der chemischen und physikalischen Eigenschaften einer Substanz durch ihre Elektronenverteilung aus und betrachtet die Bewegung der Elektronen im fixierten Feld der Atomkerne. Hierzu wird bei quantenchemischen Rechnungen die Schrödinger-Gleichung^[27] als theoretische Grundlage eingesetzt. Letztere ist nur für Eielektronensysteme geschlossen lösbar, für die Lösung von Mehrelektronensystemen muss auf Näherungsverfahren zurückgegriffen werden. Die Auswahl an verschiedenen Näherungsverfahren führt zu den vielen Molekülorbital-Methoden.

Für die Beschreibung der Orbitale werden mathematische Formulierungen von Wellenfunktionen verwendet, die vom Slater- (STO) oder Gauss-Typ (GTO) sein können. In der Praxis werden STOs aber nur bei Atomen oder linearen Molekülen verwendet. GTOs repräsentieren Atomorbitale zwar schlechter als STOs, ermöglichen aber eine erheblich schnellere Berechnung. Tatsächlich werden STOs durch Linearkombinationen von GTOs dargestellt. Ein iteratives Rechenverfahren führt zum selbstkonsistenten Feld (SCF) und damit zum Energieminimum des Systems in einem MO-LCAO-Ansatz.

Innerhalb der MO-Methoden wird zwischen den ab-initio Verfahren und den semiempirischen Methoden unterschieden. Die *ab initio* Quantenchemie ist ein Teil der theoretischen Chemie, die unter Verwendung weniger Naturkonstanten versucht, quantitative Aussagen über die Elektronenstruktur von Atomen und Molekülen zu treffen. Dagegen beruht die semiempirische Quantenchemie zwar ebenfalls auf der Quantenmechanik, greift aber zusätzlich auf experimentelle Informationen zur Parametrisierung einiger Näherungen zurück. Im Gegensatz zu den Ergebnissen aus semiempirischen Methoden lassen sich Resultate aus *ab initio*-Verfahren durch Vergrößerung des Basissatzes systematisch verbessern.

Ein solcher Basissatz besteht aus einem System von Eielektronen-Wellenfunktionen, welche die Atomorbitale jedes einzelnen Atoms beschreiben und durch Linearkombination die Molekülorbitale ergeben. Um die besten Ergebnisse zu gewinnen, müsste ein unendlich großer Basissatz eingesetzt werden. Da jedoch die Rechenzeit mit der Größe des Basissatzes exponentiell zunimmt, ist es wichtig einen Kompromiss aus der Güte der Berechnung und der notwendigen Rechenzeit zu finden. Unter den minimalen Basissätzen, bei denen jedes im Atom besetzte Orbital durch ein STO repräsentiert wird, hat der Basissatz STO-3G (ein STO wird durch Linearkombination von drei GTOs dargestellt) weite Anwendung gefunden. Der Nachteil minimaler Basissätze besteht in der mangelnden Fähigkeit, flexibel genug auf die

molekulare Umgebung zu reagieren. Zur Lösung dieses Problems werden deshalb so genannte double-Zeta (DZ)-, triple-Zeta (TZ)-, quadruple-Zeta (QZ)-, usw. Basissätze verwendet. Beispiele hierfür sind: 6-31G (DZ), 6-31+G (TZ) oder 6-31+G* (QZ) und 6-311+G (QZ), wobei + für die Verwendung einer Diffus-Funktion, die eine z.B. bei Anionen oder nichtbindenden Elektronenpaaren auftretende stark negative Ladungsdichte berücksichtigt, steht und * für die Verwendung einer Polarisations-Funktion, welche zur Darstellung deformierter Orbitale herangezogen wird.

Die in dieser Arbeit verwendeten semiempirischen Methoden sind Austin Model 1 (AM1) nach Dewar et al.^[28] und Parametric Method 3 (PM3) nach Stewart.^[29] Beide basieren auf dem von Dewar und Thiel^[30] entwickelten MNDO-Formalismus (Modified Neglect of Diatomic Differential Overlap). Während AM1 gegenüber MNDO einen erweiterten Parametersatz verwendet, kann PM3 als Neuparametrisierung von AM1 betrachtet werden.

Bei den *ab initio*-Methoden wird auf eine Parametrisierung verzichtet, weshalb eine höhere Rechengenauigkeit erzielt werden kann. Damit ist aber ein erhöhter Rechenaufwand verbunden, der auch hier Näherungen erforderlich macht. Die Qualität der Rechenergebnisse ist demnach von der gewählten Methode, aber auch vom verwendeten Basissatz, abhängig.

In *ab initio*-Methoden auf niedrigem Niveau wird die Lösung der Schrödinger-Gleichung durch Anwendung der Hartree-Fock-Gleichungen (HF) mit dem Variationsprinzip angenähert. Die HF-Näherung betrachtet aber nur die Wechselwirkung eines einzelnen Elektrons mit der Gesamtheit der übrigen Elektronen und ergibt dadurch auch bei Verwendung großer Basissätze aufgrund der Vernachlässigung von Elektronenkorrelationseffekten zu hoch liegende Energiewerte. Diesen Effekt bezeichnet man als Hartree-Fock-Limit.

Um die Qualität des Rechenergebnisses zu verbessern, sind die so genannten Post-HF-Verfahren entwickelt worden, bei denen die Wechselwirkung zwischen einzelnen Elektronen berücksichtigt wird. Zu ihnen zählt die Anwendung der Störungstheorie nach Möller und Plesset^[31,32] oder „Coupled-Cluster“-Verfahren.

In der Dichtefunktionaltheorie (DFT)^[31,32] wird die Gesamtenergie eines Moleküls aus seiner Elektronendichte abgeleitet, welche die räumliche Verteilung der Elektronen beschreibt und mathematisch einfacher zu lösen ist als die Wellenfunktionen. Die in dieser Arbeit verwendete B3LYP-Methode stellt ein Beispiel für die Verknüpfung verschiedener theoretischer Modelle dar, die auf dem DFT-Verfahren beruht und in die die HF-Methode durch Parametrisierung impliziert ist.

4 „through-space“- und „through-bond“- Wechselwirkungen

Liegen in einem Molekül zwei n-Orbitale n_a und n_b zum Beispiel an Stickstoffatomen vor, können die zwischen ihnen auftretenden Wechselwirkungen in unterschiedlicher Weise erfolgen:^[33,34]

1. durch direkte räumliche Überlappung „through-space“,
2. durch indirekte Kopplung über σ -Bindungen „through-bond“.

Die Orbitale n_a und n_b können miteinander verknüpft werden, wobei eine symmetrische n^+ - und eine antisymmetrische n^- -Linearkombination bezogen auf ein Symmetrieelement resultiert.

$$n^+ = n_a + n_b = S \quad (5)$$

$$n^- = n_a - n_b = A \quad (6)$$

Dabei gelten die Symbole n^+ und n^- nur dann richtig, wenn eine echte Symmetrie gewährleistet ist. Treten bei geringerer Symmetrie die Kombinationen $c_a n_a \pm c_b n_b$ mit c_a näherungsweise, aber nicht genau gleich c_b , auf, dann sind die Beziehungen (5) und (6) noch gültig und die genannten Bezeichnungen können weiterhin eingesetzt werden.

Die Energieaufspaltung nach der Wechselwirkung zweier Orbitale ΔE_a ist verschieden von der Energiedifferenz vor der Wechselwirkung ΔE_b . Als Maß für diese Wechselwirkung kann die Größe der Aufspaltung $\Delta = \Delta E_a - \Delta E_b$ verwendet werden.

Im Falle der „through-space“-Wechselwirkung besitzt das positiv überlappende n^+ -Orbital, bei dem Orbitallappen mit gleichem Vorzeichen wechselwirken, immer eine geringere Energie als das n^- -Orbital, bei dem Orbitallappen mit entgegengesetztem Vorzeichen wechselwirken. Es besteht allerdings die Möglichkeit der Umkehrung dieser Orbitalsequenz, falls eine „through-bond“-Wechselwirkung hinzukommt. Dabei muss das Ergebnis einer Kombination aus diesen beiden Beiträgen nicht zwangsläufig zu einer Konkurrenz untereinander führen, sondern die beiden Effekte können sich auch gegenseitig verstärken.

Für die „through-bond“-Wechselwirkung über eine ungerade Anzahl von σ -Bindungen zwischen zwei n-Orbitalen wird sowohl die n^+ - als auch die n^- -Kombination destabilisiert, aber n^+ wird stärker destabilisiert als n^- , so dass n^+ energetisch höher liegt. Bei Verbindungen mit einer geraden Anzahl von σ -Bindungen zwischen den n-Orbitalen bleibt die ursprüngliche Orbitalreihenfolge erhalten.

In realen Molekülen befinden sich immer „through-space“- neben „through-bond“- Wechselwirkungen. Liegen die beiden n-Orbitale eng beieinander, dann dominiert die „through-space“-Wechselwirkung, sind sie jedoch weit voneinander getrennt, überwiegen die „through-bond“-Wechselwirkungen.

Einige mögliche durch die Anordnung der Orbitallappen und der dazwischen liegenden σ -Bindungen hervorgerufene Wechselwirkungsmuster, sowie die zugehörige Orbitalsequenz sind in Abbildung 4.1 dargestellt. Im Pyrimidin (**11**) sollte also die antisymmetrische Kombination der n-Orbitale oberhalb der symmetrischen Wechselwirkung platziert sein.

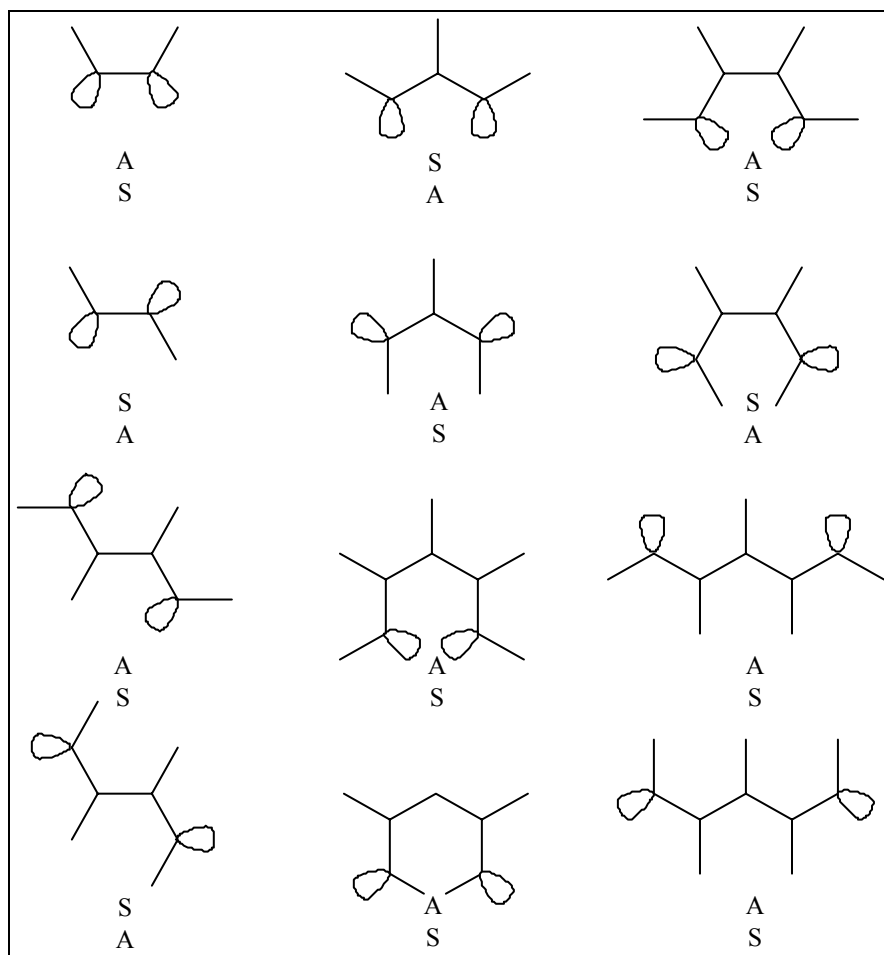
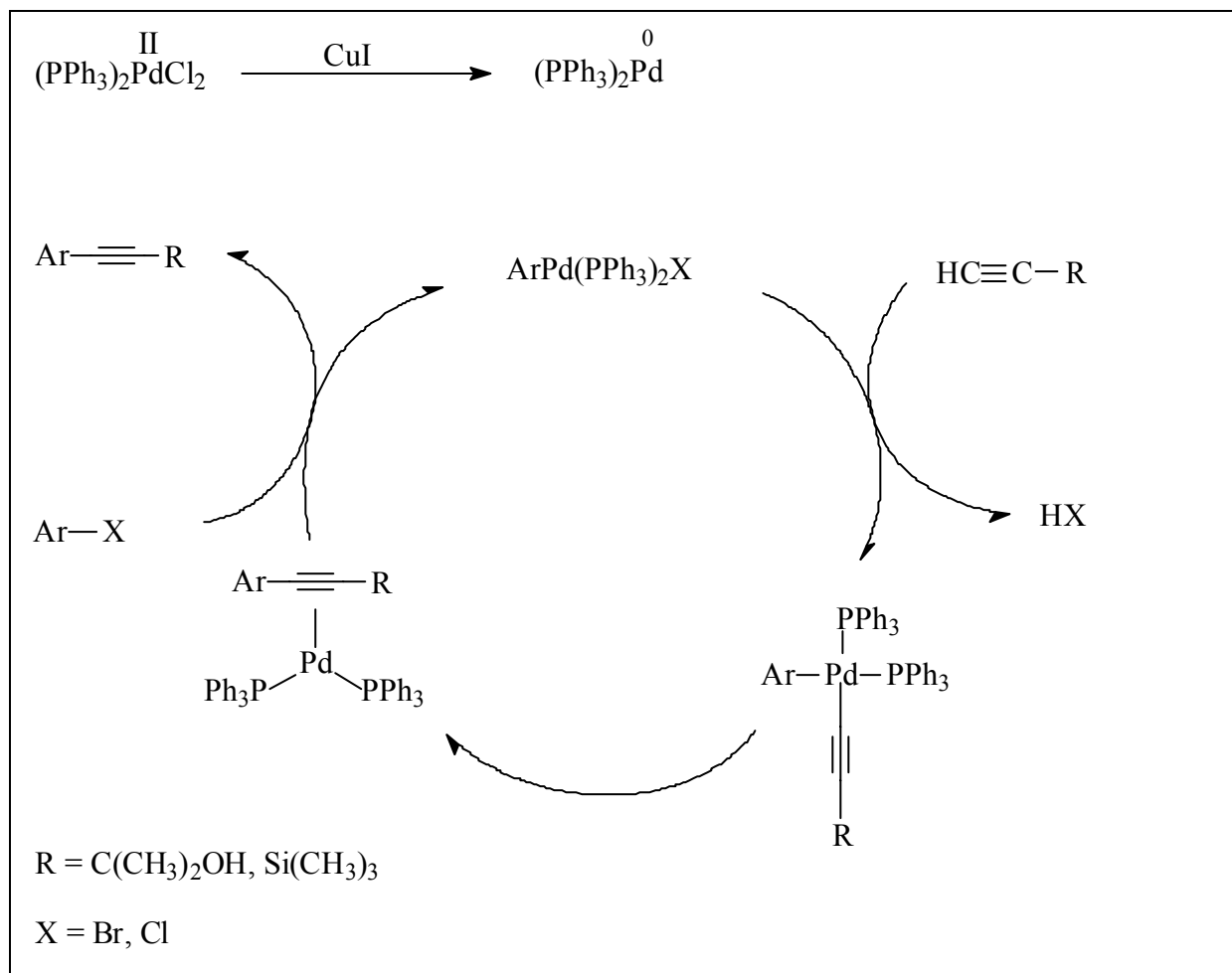


Abb. 4.1: Wechselwirkungsmuster für zwei n-Orbitale in bestimmten Anordnungen der Orbitallappen und der zwischen ihnen liegenden σ -Bindungen. Die energetische Lage der symmetrischen und antisymmetrischen Orbitalkombinationen ist durch die Symbole S und A angegeben.

5 Synthese der Verbindungen

5.1 Ethinyl-substituierte Hetarene

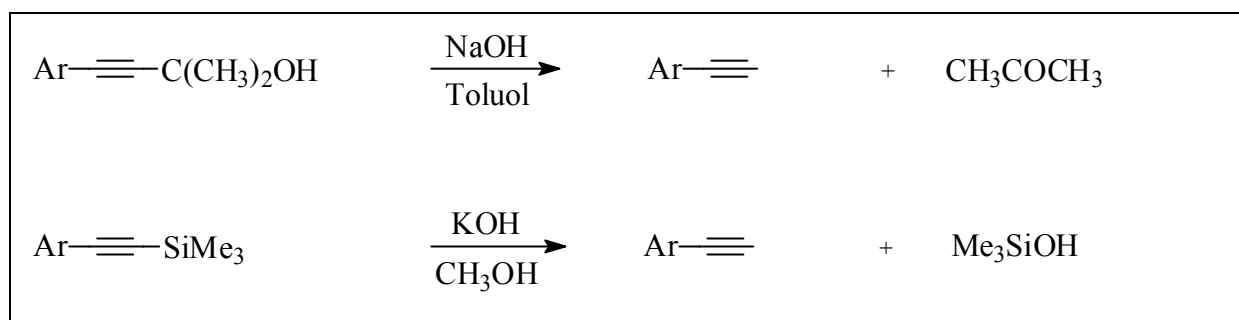
Die Darstellung von Ethinyl-substituierten Hetarenen erfolgt nach dem hier angegebenen allgemeinen Syntheschema nach Heck:^[35]



Schema 5.1: Heck-Reaktion zur Synthese Ethinyl-substituierter Aromaten.

Zunächst wird das Bis-(triphenylphosphin)-palladium(II)-dichlorid mit Kupfer(I) zur $Pd(0)$ -Spezies reduziert, die dann den Katalysekreislauf initiiert. Eine oxidative Addition des aromatischen Halogenids an die $Pd(0)$ -Verbindung führt zu dem Arylpalladium(II)halogenid, welches von einem Acetylid-Ion, das durch Reaktion einer Ethinylverbindung mit der Base Dialkylamin entsteht, angegriffen wird. In dieser nucleophilen Substitution wird ein instabiles Aryl(σ -ethinyl)palladium(II)-Intermediat gebildet, das sich in den π -Komplex umlagert. Aus

diesem findet unter reduktiver Eliminierung die Abspaltung des substituierten Aromaten statt.^[35]



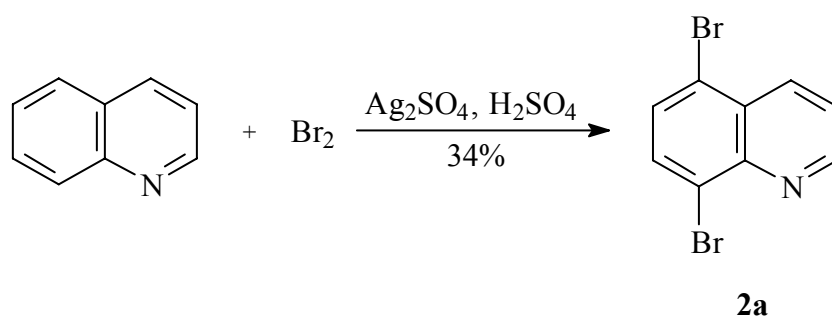
Schema 5.2: Abspaltung des Restes R.

Unter basischen Bedingungen wird schließlich der Rest R abgelöst und der Ethinyl-substituierte Aromat erhalten. Dabei erfordert die Abtrennung des Acetons ein Sieden unter Rückfluss,^[36,37] während das Trimethylsilanol bei Raumtemperatur entfernt werden kann.^[38-41]

2-Brompyrimidin und 1,5-Dichloranthrachinon können käuflich erworben werden. Alle weiteren Halogen-substituierten Aromaten müssen synthetisiert werden.

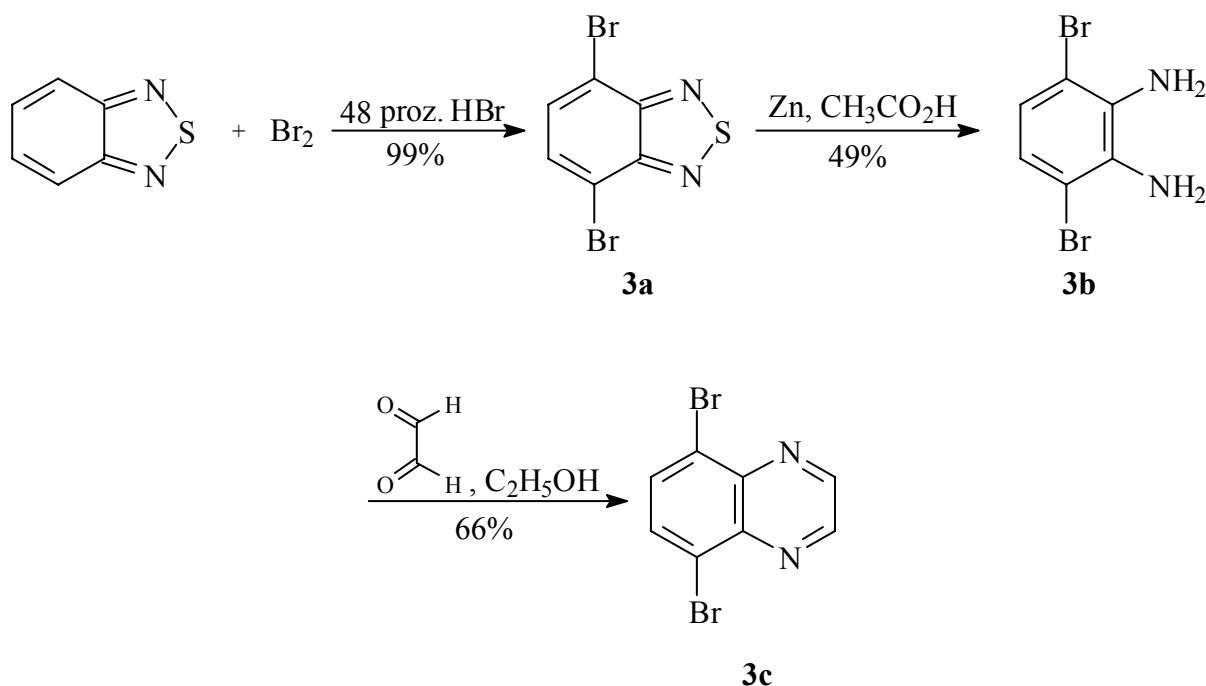
5.2 5,8-Dibromchinolin (2a)^[42]

Die elektrophile Substitution an Chinolin mit Brom in Gegenwart von Silbersulfat führt zu 5,8-Dibromchinolin. Dabei ist die Bromierung in Schwefelsäure mit einem Angriff an den Benzolring verbunden, dagegen würde die Verwendung von Salzsäure den Angriff an den Pyridinring lenken, wie Mare, Kiamud-Din und Ridd herausgefunden haben.^[42] Die Höhe der erhaltenen Rohausbeute von nur 68%, ist darauf zurückzuführen, dass als Nebenreaktionen die Mono-Bromierungen zu 5- und 8- Bromchinolin auftreten. Nach Umkristallisation aus Aceton werden 34% Reinprodukt erhalten.



5.3 5,8-Dibromchinoxalin (**3c**)^[43-45]

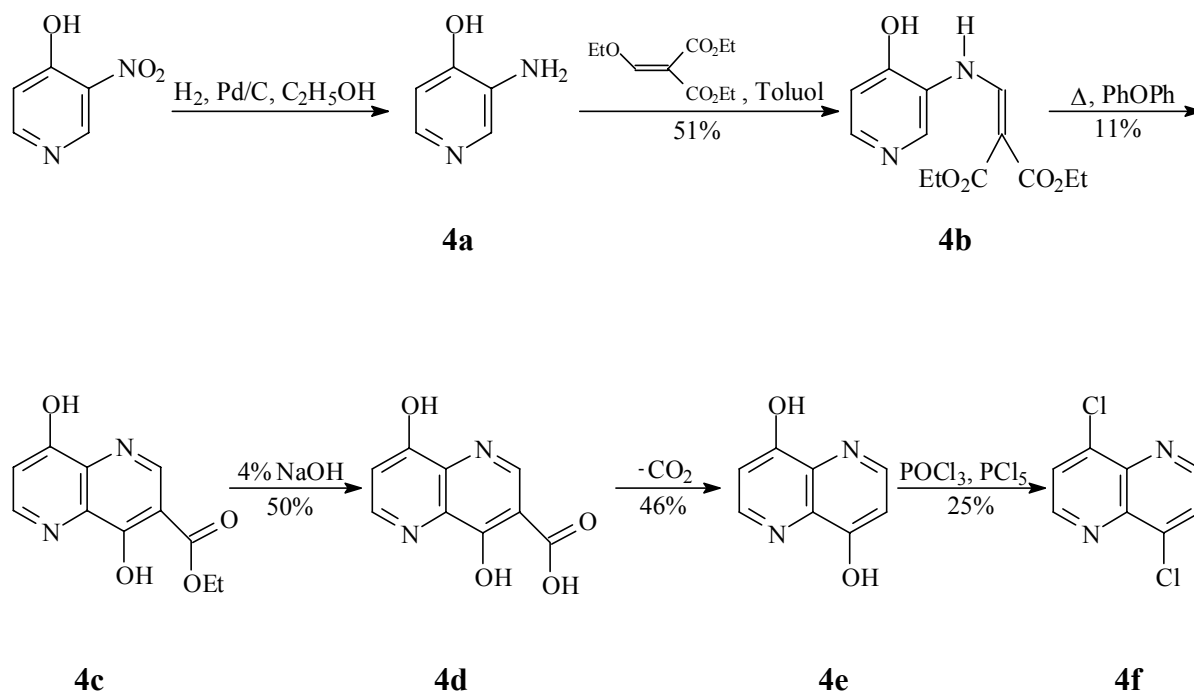
Durch eine elektrophile Bromierung von 2,1,3-Benzothiadiazol in 48% Bromwasserstoffsäure wird 4,7-Dibrom-2,1,3-benzothiadiazol (**3a**) erhalten,^[43] welches durch Reduktion mit Zink in Essigsäure in 1,2-Diamino-3,6-dibrombenzol (**3b**) überführt wird.^[44] Aus diesem kann schließlich 5,8-Dibromchinoxalin(**3c**) in einer Kondensationsreaktion mit Glyoxal hergestellt werden.^[45] Die Reaktionen verlaufen mit sehr guten bis zufrieden stellenden Ausbeuten.



Obwohl die Heck-Katalyse vorzugsweise mit Brom-substituierten Arenen abläuft, gibt es in der Literatur auch Beispiele für erfolgreiche Palladium(0)-katalysierte Kupplungen von Chlor-^[46,47] und Iod-substituierten^[40,48] aromatischen Verbindungen mit Trimethylsilylacetylen. Für die im Folgenden beschriebenen, für den Katalysekreislauf erforderlichen Halogenverbindungen, die zu den gewünschten, aber bisher unbekannten Ethinyl-substituierten stickstoffhaltigen Heteroaromaten führen sollen, sind nur Literaturvorschriften für Chlor-substituierte Aromaten bekannt, weshalb diese im Rahmen der vorliegenden Arbeit synthetisiert worden sind.

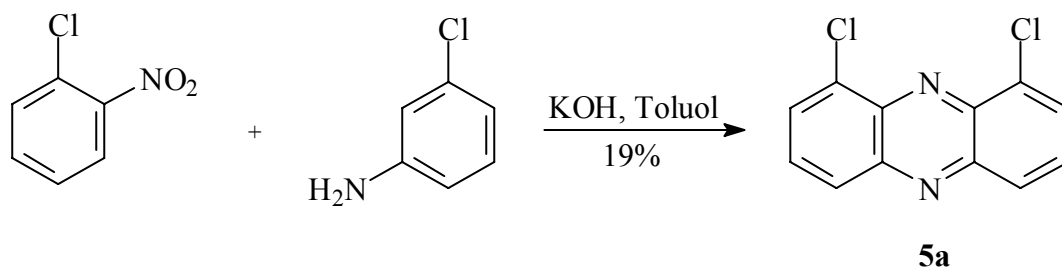
5.4 4,8-Dichlor-1,5-naphthyridin (**4f**)^[46]

4-Hydroxy-3-nitro-pyridin wird in Ethanol mit Palladium auf Aktivkohle zu 3-Amino-4-hydroxypyridin (**4a**) reduziert und ergibt ohne Isolierung anschließend in einer Kondensationsreaktion mit Diethylethoxymethylenmalonat in Toluol Diethyl[(4-hydroxy-3-pyridyl)-amino]methylenmalonat (**4b**). In der folgenden Cyclisierung erhält man in Diphenylether 3-Ethoxycarbonyl-4,8-dihydroxy-1,5-naphthyridin (**4c**), das danach zu 3-Carboxy-4,8-dihydroxy-1,5-naphthyridin (**4d**) verseift wird. Bei der Cyclisierung werden 48% Rohausbeute, aber nur 11% reines Produkt durch Sublimation erhalten. Durch die darauf folgende Decarboxylierung ist 4,8-Dihydroxy-1,5-naphthyridin (**4e**) zugänglich, das schließlich mit Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid in 4,8-Dichlor-1,5-naphthyridin (**4f**) überführt wird. Die Verseifung und die Decarboxylierung liefern akzeptable Ausbeuten, aber das Dichlornaphthyridin **4f** kann nur zu 25% gewonnen werden.

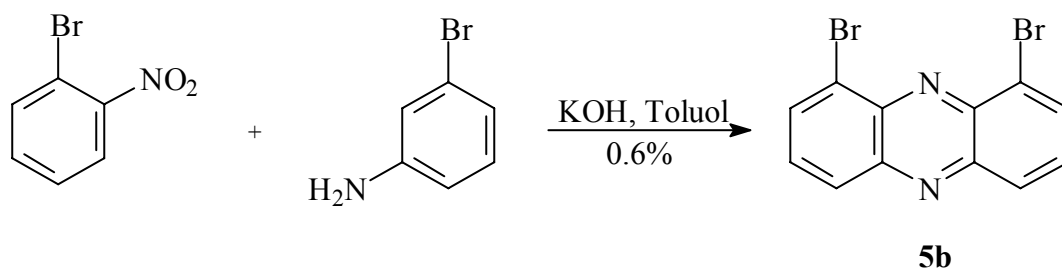


5.5 1,9-Dichlorphenazin (**5a**)^[47] und 1,9-Dibromphenazin (**5b**)

In der Wohl-Aue-Reaktion,^[47] einer Kondensationsreaktion von *o*-Chlornitrobenzol und *m*-Chloranilin mit Kaliumhydroxid, wird 1,9-Dichlorphenazin (**5a**) gebildet. Die Ausbeute beträgt 19%.

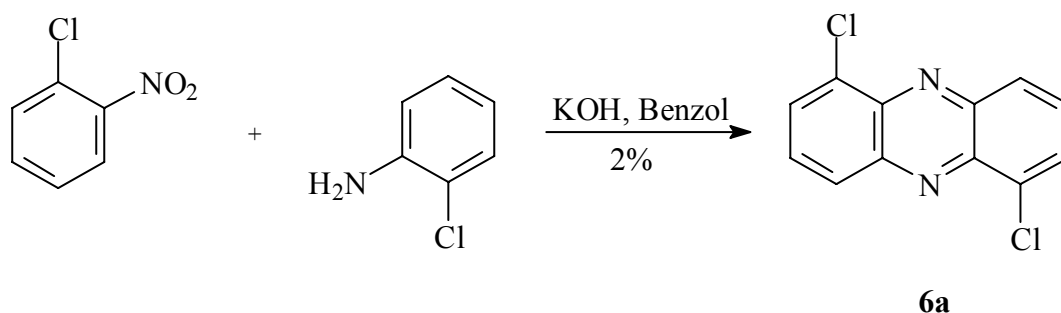


Analog wird versucht, aus *o*-Bromnitrobenzol und *m*-Bromanilin 1,9-Dibromphenazin (**5b**) darzustellen. Dieses kann aber nur in sehr schlechter Ausbeute von weniger als 1% erhalten werden, so dass keine weitere Reaktion möglich ist.



5.6 1,6-Dichlorphenazin (**6a**)^[48]

Entsprechend der Beschreibung in Kapitel 5.5 reagiert *o*-Chlornitrobenzol mit *o*-Chloranilin in Gegenwart von Kaliumhydroxid nach der Wohl-Aue-Reaktion zu 1,6-Dichlorphenazin (**6a**). Die Ausbeute beträgt hier nur 2%.



5.7 Diskussion

2-Ethynylpyrimidin (**1**), 5,8-Diethynylchinolin (**2**) und 5,8-Diethynylchinoxalin (**3**) konnten erstmalig synthetisiert werden. Dagegen konnte aus keiner der synthetisierten Chlor-substituierten aromatischen Verbindungen das entsprechende Ethinyl-substituierte System erhalten werden. Möglicherweise ist das Chlorid-Ion für diese Reaktion eine zu schlechte Abgangsgruppe. Das Austrittsvermögen einer Abgangsgruppe ist mit der Fähigkeit, eine negative Ladung zu stabilisieren, korreliert, und diese Eigenschaft könnte bereits für das Chlorid-Ion in den vorliegenden Reaktionen nicht ausreichend genug sein. In allen Fällen wurde überwiegend das Edukt zurückerhalten. Zudem wurden Zerfallsprodukte und immer das Triphenylphosphinoxid gefunden. Diese Methode ist also für die Synthese Ethinyl-substituierter Hetarene nicht geeignet.

6 Strukturanalyse von 2-Ethynylpyrimidin (**1**) und 5-Ethynylpyrimidin (**9**)

In diesem Kapitel wird die geometrische Struktur von 2-Ethynylpyrimidin (**1**) beschrieben. Nur von dieser Zielverbindung konnten Kristalle erhalten werden. 5,8-Diethynylchinolin (**2**) und 5,8-Diethynylchinoxalin (**3**) fielen dagegen nach allen Kristallisierungsversuchen ausschließlich pulverförmig an. Die aus der Röntgenstrukturanalyse erhaltenen Strukturparameter werden mit dem 5-Ethynylpyrimidin (**9**) sowie mit den berechneten Werten aus den semiempirischen Methoden AM1 und PM3 und der DFT-B3LYP-Methode verglichen.

In Abbildung 6.1 ist die ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **1** gezeigt. Die Röntgenstrukturanalyse ergibt für **1** die trigonale Raumgruppe $R3c$ mit achtzehn Molekülen in der Einheitszelle.^[49] Weitere Einzelheiten wie Kristalldaten, Geometrieparameter, Atomkoordinaten und Strukturverfeinerungen sind in Kapitel 11 beschrieben.

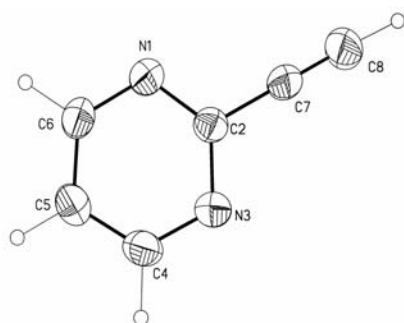


Abb. 6.1: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **1**.

In Abbildung 6.2 ist die Packung der Moleküle gezeigt, die aus cyclischen Trimeren aufgebaut ist. Jeweils drei Moleküle von **1** werden durch C(sp)-H...N-Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verknüpft. Daneben treten auch C(sp²)-H...N- und π - π -Wechselwirkungen auf. Durch die enge Stapelung der Trimere und den starken kurzen π - π -Wechselwirkungen wird eine hohe kristallographische Dichte erzielt, wobei die durch die π - π -Wechselwirkungen verbundenen Moleküle so zueinander orientiert sind, dass die Stickstoffatome oberhalb der C-H-Gruppe liegen und umgekehrt. Die Moleküle von **1** liegen leicht gegeneinander geneigt und damit nicht in einer Ebene.

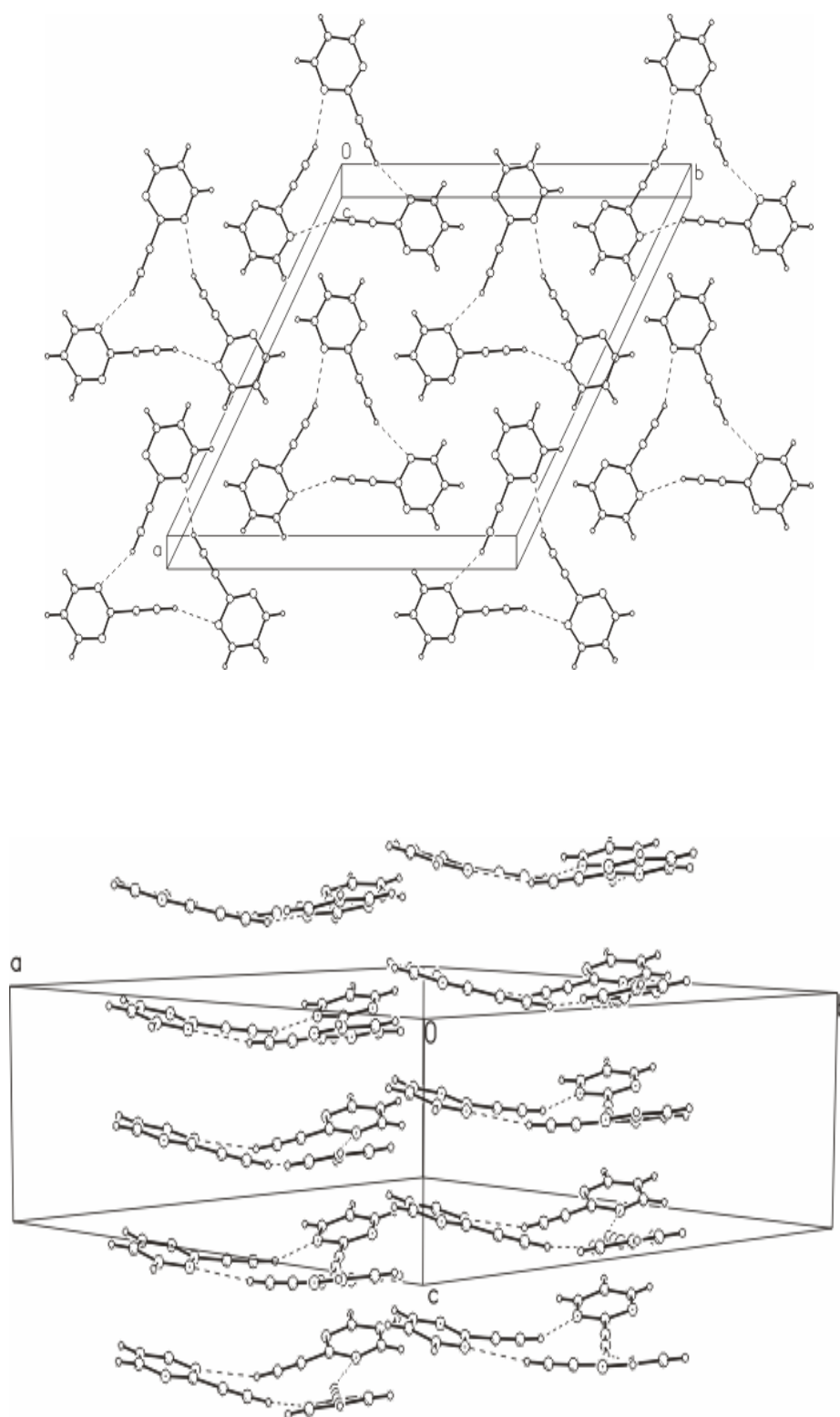


Abb. 6.2: Kristallstruktur von **1**.

Ein Vergleich der gemessenen mit der berechneten Struktur zeigt, dass sowohl die semi-empirischen Methoden als auch die B3LYP-Methode das 2-Ethynylpyrimidin (**1**) relativ gut wiedergeben (Tabelle 6.1). Nach AM1 und PM3 werden dieselben Bindungslängen ermittelt, die, abgesehen von der C(2)–C(7)-Bindung, größer sind als die der Röntgenstrukturanalyse. Zum gleichen Resultat gelangt die B3LYP-Methode. Bei der letzten Methode sind die Abweichungen zur Röntgenstrukturanalyse jedoch deutlich geringer.

Tab. 6.1: Bindungslängen (pm) von 2-Ethynylpyrimidin (**1**) nach Röntgenstrukturanalyse (RSA) und nach AM1, PM3 und B3LYP/6-31+G* berechnete Werte.

Bindungslänge	RSA	AM1	PM3	B3LYP
N(1)–C(6)	133.8 (2)	134.6	134.6	133.6
N(1)–C(2)	134.1 (2)	137.6	137.6	134.7
C(2)–C(7)	145.1 (2)	142.7	142.7	143.8
C(4)–C(5)	137.8 (3)	140.8	140.8	139.5
C(7)–C(8)	117.8 (2)	119.5	119.5	121.0

Gegenüber dem freien Pyrimidin (**11**), dessen Röntgenstruktur von Furberg^[50] 1979 bestimmt wurde, ist die Bindung C(4)–C(5) um 1.5 pm verkürzt. Die C≡C-Dreifachbindung im Ethynylpyrimidin **1** ist um etwa 10 pm länger als diejenige in **9**.^[51] Dagegen ist die C(2)–C(7)-Einfachbindung in **1** um ca. 2 pm kürzer als in **9**.

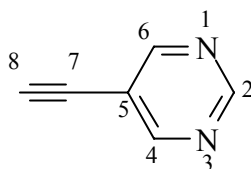


Abb. 6.3: Nummerierung der Atome in 5-Ethynylpyrimidin (**9**).

Tab. 6.2: Bindungslängen (pm) von 5-Ethynylpyrimidin (**9**) nach Röntgenstrukturanalyse (RSA) und nach AM1, PM3 und B3LYP / 6-31+G* berechnete Werte.

Bindungslänge	RSA ^[49]	AM1	PM3	B3LYP
N(1)–C(6)	132.6	134.6	135.2	133.4
N(1)–C(2) / N(3)–C(2)	132.5 / 133.6	136.1	135.7	133.9
C(5)–C(7)	146.9	140.0	141.2	142.5
C(4)–C(5) / C(5)–C(6)	138.2 / 138.8	141.8 / 141.9	140.4 / 140.3	140.7
C(7)–C(8)	107.3	119.8	119.2	121.2

Der Vergleich der von A. Gehrke gemessenen^[49] mit der berechneten Struktur zeigt auch beim 5-Ethynylpyrimidin (**9**) eine relativ gute Übereinstimmung für die Bindungslängen (Tabelle 6.2, die Atomnummerierung ist in Abbildung 6.3 definiert). Nur für die C≡C-Dreifachbindung tritt eine größere Abweichung auf, sie wird um 12 pm nach den semiempirischen und sogar um 14 pm nach der B3LYP-Methode zu lang berechnet. Auch die übrigen Bindungen werden etwas zu lang berechnet. Ausgenommen ist die C(5)–C(7)-Bindung, für die zu kurze Werte berechnet werden. Insgesamt werden mit der B3LYP-Rechnung deutlich geringere Abweichungen erhalten.

Das Packungsmuster von **9** weicht von demjenigen der Verbindung **1** ab (s. Abbildung 6.4). Hier liegt eine durch die C(sp)-H...N-Wasserstoffbrücke aufgebaute gewinkelte Kette vor, die mit den benachbarten Ketten durch C(sp²)-H...N-Wechselwirkungen verknüpft ist. Durch diese Vernetzung der Ketten entsteht ein ebenes, zweidimensionales Netzwerk.

Zusammenfassend zeigt sich, dass in den beiden Ethynyl-substituierten Pyrimidinen **1** und **9** völlig unterschiedliche Packungsmuster durch die Wasserstoffbrücken aufgebaut werden. Während bei **1** eine dichte Kristallpackung durch die Schichtung von cyclischen Trimeren erreicht wird, bildet sich bei **9** ein ebenes, zweidimensionales Netzwerk aus zickzackförmig verknüpften Molekülen aus, wobei diese Netze innerhalb der Packung so angeordnet sind, dass die Substituenten der Moleküle abwechselnd auf unterschiedlichen Seiten liegen.

Die quantenchemischen Rechnungen AM1, PM3 und B3LYP geben die experimentell bestimmten Molekülstrukturen gut wieder, wobei die DFT-Rechnung die besseren Ergebnisse liefert.

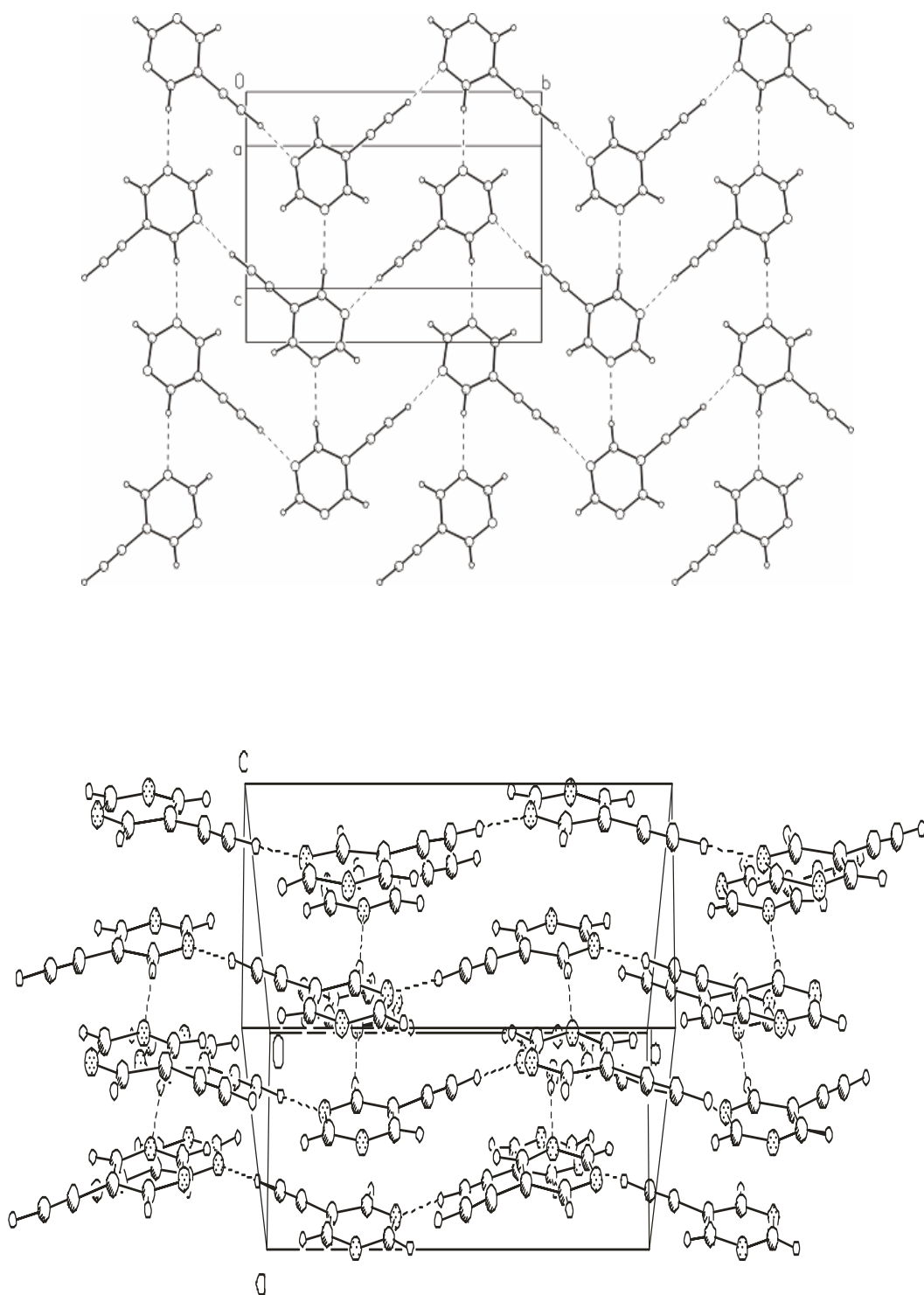


Abb. 6.4: Kristallstruktur von **9**.^[49]

Eine lineare Regression zwischen den berechneten und den aus der Röntgenstrukturanalyse erhaltenen Bindungslängen wird durchgeführt, um eine Aussage über die Güte der Rechenmethoden machen zu können.

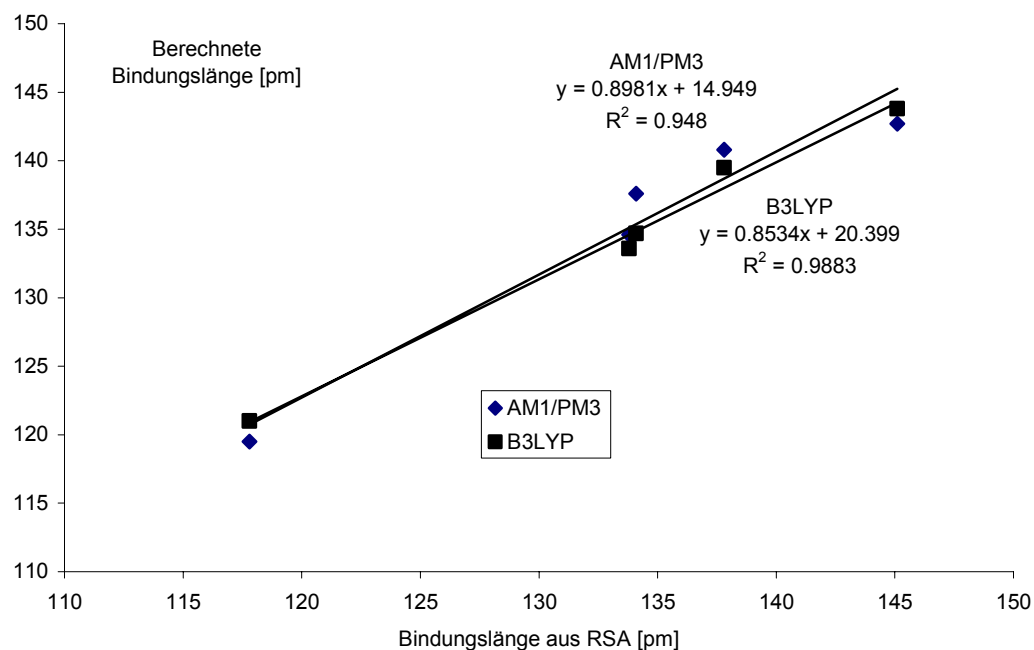


Abb. 6.5: Lineare Regression zwischen den berechneten und den aus der Röntgenstrukturanalyse erhaltenen Bindungslängen.

Aus der linearen Regression ist ersichtlich, dass eine gute Korrelation der berechneten mit den experimentellen Daten vorliegt. Dabei zeigt die B3LYP-Methode mit dem Basissatz 6-31+G* mit einer Geradengleichung von $y = 0.8534x + 20.399$ (pm) und einem Korrelationskoeffizienten $R^2 = 0.9883$ noch etwas bessere Resultate als die semiempirischen Methoden AM1 und PM3 mit der Geradengleichung $y = 0.8981x + 14.949$ (pm) und dem Korrelationskoeffizienten $R^2 = 0.948$. Letztere Methoden können aber gut zur Voroptimierung der Strukturen für eine DFT-Rechnung eingesetzt werden.

7 Elektronische Struktur der Ethinyl-substituierten Pyrimidine

In diesem Kapitel werden die elektronischen Strukturen der Verbindungen **1** und **9-11** diskutiert. Die elektronischen Strukturen des Pyrimidins^[52] (**11**) und des Ethinylbenzols^[53-55] (**10**) sind bereits durch PE-Spektroskopie bestimmt worden. Dagegen sind die PE-Spektren der beiden Verbindungen **1** und **9** bisher unbekannt. Für die Interpretation der gemessenen PE-Spektren werden die Ergebnisse aus den quantenchemischen Methoden AM1, PM3 und B3LYP sowie für die Spektren der Verbindungen **1** und **9** die Literaturdaten der Verbindungen **10** und **11** herangezogen.

7.1 PE-Spektren von Pyrimidin (**11**), Ethinylbenzol (**10**), 2- und 5-Ethinylpyrimidin (**1**, **9**)

7.1.1 Pyrimidin (**11**)

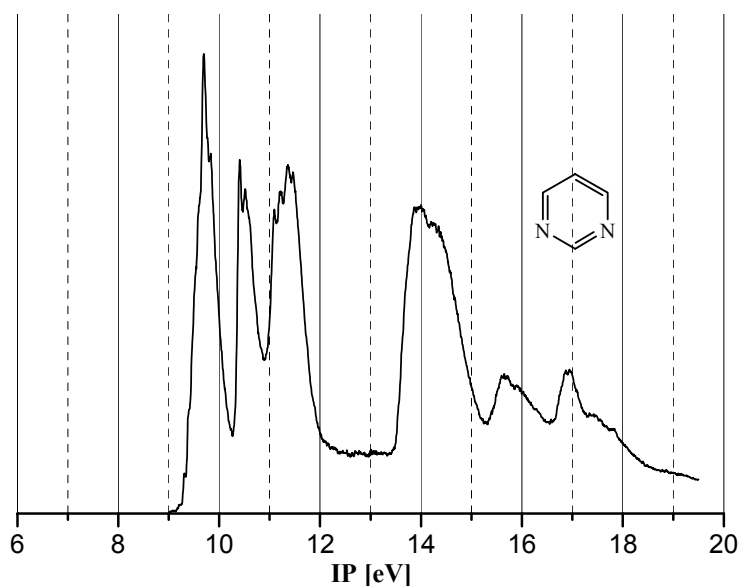


Abb. 7.1: PE-Spektrum von Pyrimidin (**11**)

In Abbildung 7.1 ist das PE-Spektrum von **11** gezeigt. Die gemessenen Ionisationspotentiale (*IP*) von **11** und ihre Zuordnung, sowie die zugehörigen Literaturdaten^[52] sind in Tabelle 7.1 zusammengestellt. Der Vergleich mit den Literaturdaten zeigt, dass lediglich die Ergebnisse

der DFT-Rechnung die richtige Orbitalreihenfolge wiedergeben. Gemäß PM3 und AM1 werden jeweils zwei, allerdings zum Teil unterschiedliche Orbitalsequenzen vertauscht. Die PM3-Methode berechnet die energetische Lage des π_2 -Orbitals (11.21 eV) oberhalb von n_N^+ (11.25 eV) und das π_1 -Orbital (14.53 eV) über dem zweiten σ -Orbital (14.73 eV). Dagegen liegt nach AM1 das π_3 -Orbital (10.58 eV) oberhalb von n_N^- (11.25 eV) und ebenfalls das π_2 -Orbital (11.60 eV) über n_N^+ (12.18 eV). Die in dieser Arbeit ermittelten Ionisationspotentiale und die Zuordnung der ersten vier *IPs* stimmen sehr gut mit den Literaturwerten überein. Die fünfte Bande bei 13.9 eV wurde von Gleiter, Heilbronner und Hornung^[52] dem π_1 -Orbital zugeordnet, jedoch wird aufgrund der in dieser Arbeit angewandten Rechenmethoden die Bande bei 14.0 eV einem σ -Orbital zugeordnet.

Da die Resultate der DFT-Rechnung die beste Übereinstimmung mit der in der Literatur angegebenen Zuordnung zeigen, wird für die Zuordnung bei den übrigen Molekülen das größte Gewicht der Interpretation auf die Ergebnisse der DFT-Methode gelegt.

Tab. 7.1: Ionisationspotentiale *IP* (eV) / Feinstruktur ν (cm^{-1}), Orbitalenergien ε (eV) und Zuordnung (Orbitalsymmetrie) für Pyrimidin (**11**), Punktgruppe C_{2v} .

<i>IP</i> / ν	<i>IP</i> ^[52]	$-\varepsilon_{\text{PM3}}$	$-\varepsilon_{\text{AM1}}$	$-\varepsilon_{\text{B3LYP}}$	<i>IP</i> _{B3LYP} ^[a]	Zuordnung
9.70 / 1150	9.73	10.29	10.62	7.25	9.20	n_N^- (5b ₂)
10.42 / 900	10.41	10.69	10.58	8.16	10.11	π_3 (2b ₁)
11.22 / 950	11.23	11.25	12.18	8.58	10.53	n_N^+ (7a ₁)
11.38 / 800	11.39	11.21	11.60	8.98	10.93	π_2 (1a ₂)
14.0	13.9	14.18	14.29	11.54	13.49	σ (6a ₁)
14.25		14.73	14.36	11.78	13.73	σ (4b ₂)
		14.53	15.17	11.90	13.85	π_1 (1b ₁)

^[a] Berechnung des ersten vertikalen *IPs*: Energiedifferenz zwischen dem Molekül ($E = -264.335099$ au) und dem Radikalkation ($E = -263.997100$ au) bei gleicher Geometrie, au = atomic unit. Höhere *IPs*: $IP_i = \varepsilon_i + 1.95$ eV.

Tabelle 7.1 kann entnommen werden, dass die bereits in Kapitel 4 erwähnte energetische Orbitalsequenz vorliegt, bei der die n^+ -Kombination unterhalb der n^- -Kombination liegt und damit stabiler ist.

Die Abweichungen der berechneten Orbitalenergien von den Ionisationspotentialen liegen bei den semiempirischen Methoden innerhalb der Toleranzgrenze von ± 1 eV. Dagegen liegt der größte Wert der entsprechenden Abweichung bei den aus der DFT-Methode berechneten Ionisationspotentialen bei 0.7 eV. Um zu prüfen, ob bei der Verwendung eines größeren Basissatzes bei der DFT-Methode kleinere Differenzen zwischen den Orbitalenergien und den Ionisationspotentialen auftreten, wurden entsprechende Rechnungen mit 6-31+G*, 6-311+G* und 6-311+G** als Basissatz durchgeführt. In Tabelle 7.2 sind die Ergebnisse zusammengefasst. Die größte Abweichung zwischen dem Basissatz 6-31+G* und den größeren Basissätzen beträgt nur 0.10 eV, so dass im Folgenden auf die Anwendung der höheren Basissätze verzichtet werden kann. Das ist besonders im Hinblick auf die wesentlich höhere Rechenzeit, die mit der Verwendung größerer Basissätze verbunden ist, von Vorteil (vgl. hierzu Kapitel 3.3).

In Abbildung 7.2 sind die nach B3LYP/6-31G* berechneten Molekülorbitale des Pyrimidins (**11**) dargestellt, die für die Diskussion der PE-Spektren bekannt sein müssen.

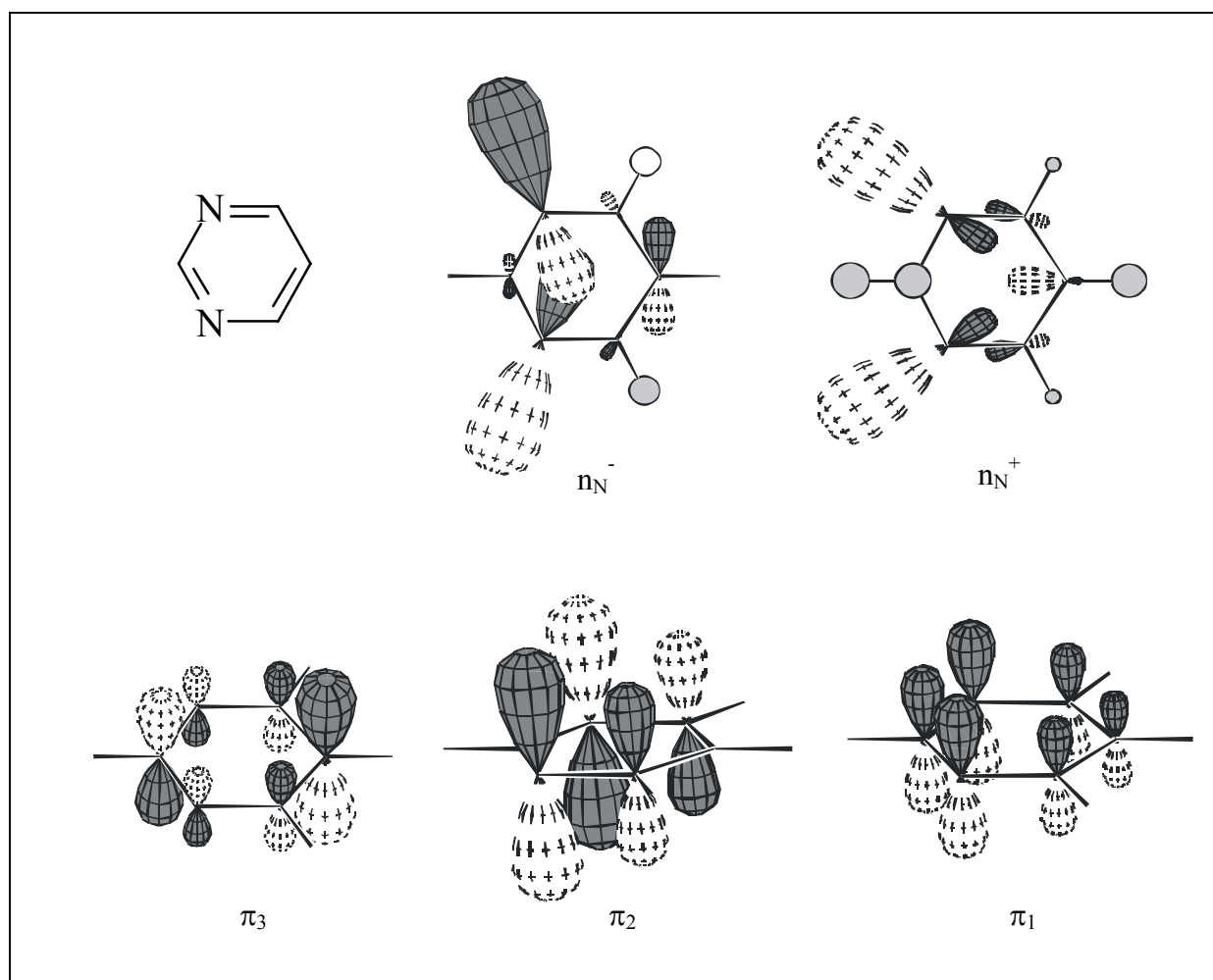


Abb. 7.2: Mit B3LYP/6-31G* berechnete Molekülorbitale von Pyrimidin (**11**).

Tab. 7.2: Experimentell bestimmte Ionisationspotentiale IP (eV) und durch Verwendung unterschiedlicher Basissätze nach B3LYP berechnete Orbitalenergien ε (eV) und IP s, sowie Gesamtenergien E_0 (au) des Moleküls M und des Radikalkations M^+ für Pyrimidin (**11**), ΔE (eV).

IP	6-31+G*		6-31+G**		6-311+G*		6-311+G**	
	$-\varepsilon$	$IP^{[a]}$	$-\varepsilon$	$IP^{[a]}$	$-\varepsilon$	$IP^{[a]}$	$-\varepsilon$	$IP^{[a]}$
9.70	7.25	9.20	7.25	9.20	7.28	9.23	7.27	9.22
10.42	8.16	10.11	8.17	10.12	8.21	10.16	8.23	10.18
11.22	8.58	10.53	8.57	10.52	8.60	10.55	8.59	10.54
11.38	8.98	10.93	8.98	10.93	9.03	10.98	9.04	10.99
14.0	11.54	13.49	11.52	13.47	11.58	13.53	11.57	13.52
14.25	11.78	13.73	11.75	13.70	11.83	13.78	11.81	13.76
	11.90	13.85	11.90	13.85	11.98	13.93	11.98	13.93
$E_0(M)$	-264.335099		-264.340808		-264.387808		-264.393903	
$E_0(M^+)$	-263.997100		-264.003147		-264.048894		-264.055316	
ΔE	1.95		1.95		1.95		1.95	

^[a] Berechnung des ersten vertikalen IP s: Energiedifferenz zwischen dem Molekül $E_0(M)$ und dem Radikalkation $E_0(M^+)$ bei gleicher Geometrie. Höhere IP s: $IP_i = -\varepsilon_i + \Delta E$.

7.1.2 Ethinylbenzol (**10**)

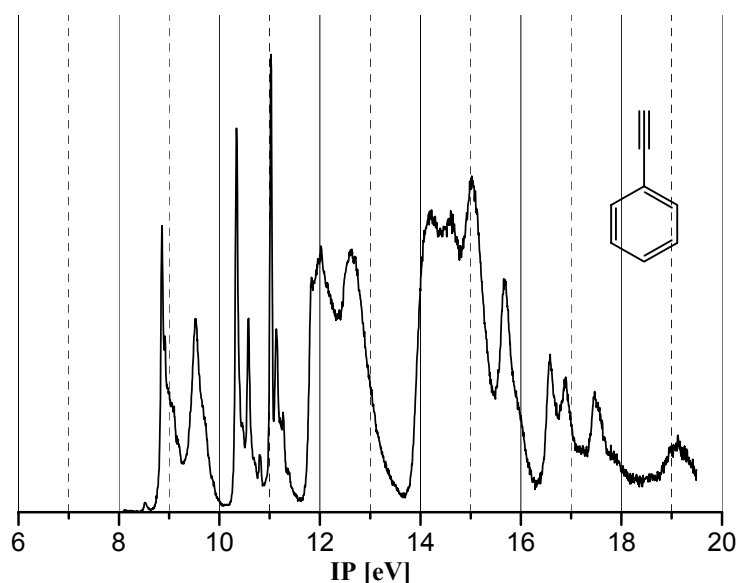


Abb. 7.3: PE-Spektrum von Ethinylbenzol (**10**)

Die Abbildung 7.3 zeigt das PE-Spektrum von **10**, und in Tabelle 7.3 sind die Ionisationspotentiale, die Orbitalenergien und die Zuordnungen zusammengestellt.

Die in dieser Arbeit ermittelten *IPs* stimmen sehr gut mit den gemittelten Literaturwerten des Ethinylbenzols^[53-55] überein: 8.79, 3b₁; 9.49, 1a₂; 10.31, 6b₂ und 11.03, 2b₁.

Die semiempirischen Rechenmethoden PM3 und AM1 sowie die DFT-Methode geben die Sequenz der Molekülorbitale übereinstimmend wieder. Lediglich im σ -Bereich von 12-20 eV werden nach AM1 zwei Orbitale, 16.28, 7a₁ und 15.82, 3b₂, vertauscht berechnet. Zwischen den berechneten Orbitalenergien und den gemessenen Ionisationspotentialen treten bei den π -Orbitalen Abweichungen bis zu 1.08 eV (PM3) und 1.29 eV (AM1) für das π_1 -Orbital bei den semiempirischen Methoden auf. Die Abweichungen der nach B3LYP berechneten Ionisationspotentiale von den Messwerten liegen innerhalb von ± 1 eV, und für die π -Orbitale beträgt die größte Abweichung 0.44 eV.

Tab. 7.3: Ionisationspotentiale IP (eV) / Feinstruktur v (cm^{-1}), Orbitalenergien ε (eV) und Zuordnung (Orbitalsymmetrie) für Ethinylbenzol (**10**), Punktgruppe C_{2v} .

IP / v	$-\varepsilon_{PM3}$	$-\varepsilon_{AM1}$	$-\varepsilon_{B3LYP}$	$IP_{B3LYP}^{[a]}$	Zuordnung	
8.85 / 500	9.40	9.29	6.66	8.44	π_3	(3b ₁)
9.53 / 1300	9.87	9.80	7.31	9.09	π_2	(1a ₂)
10.34 / 1900	11.29	11.10	7.86	9.64	$\pi'(C\equiv C)$	(6b ₂)
11.02 / 1000	11.90	11.88	8.73	10.51	$\pi(C\equiv C)$	(2b ₁)
12.04	12.63	12.24	9.89	11.67	σ	(5b ₂)
12.18	12.84	12.37	10.13	11.91	σ	(9a ₁)
12.66	13.74	13.95	10.68	12.46	π_1	(1b ₁)
14.25	14.75	14.29	11.96	13.74	σ	(4b ₂)
14.62	14.93	14.61	12.24	14.02	σ	(8a ₁)
15.04	15.98	16.28	12.87	14.65	σ	(7a ₁)
15.68	16.59	15.82	13.32	15.10	σ	(3b ₂)
16.60	17.70	17.39	14.33	16.11	σ	(6a ₁)

^[a] Berechnung des ersten vertikalen IP s: Energiedifferenz zwischen dem Molekül ($E = -308.407750$ au) und dem Radikalkation ($E = -308.097734$ au) bei gleicher Geometrie. Höhere IP s: $IP_i = \varepsilon_i + 1.78$ eV.

7.1.3 2-Ethynylpyrimidin (1)

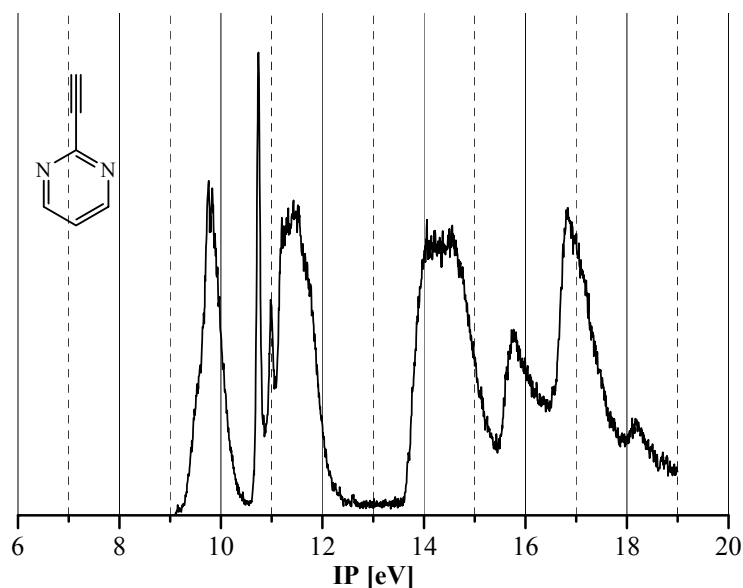


Abb. 7.4: PE-Spektrum von 2-Ethynylpyrimidin (1)

Unter den ersten drei Banden im Bereich bis 12 eV (Abbildung 7.4) liegen die Ionisationen aus den beiden Kombinationen der n-Orbitale n_N^+ und n_N^- , zwei π -Orbitalen (π_3 und π_2) und den beiden Orbitalen der Acetylen-Gruppe $\pi'(C\equiv C)$ und $\pi(C\equiv C)$, wobei das Orbital π' in der Molekülebene und das Orbital π senkrecht dazu liegt. Die *IPs* von n^- , π_2 und $\pi(C\equiv C)$ treten nur als Schulter auf. Bereits im σ -Bereich von 14-20 eV des Spektrums ist die Ionisation aus dem π_1 -Orbital zu finden. In Tabelle 7.4 sind die Ionisationspotentiale, die Orbitalenergien und die Zuordnungen zusammengestellt.

Die semiempirischen Rechnungen ergeben eine abweichende Orbitalfolge, nach beiden Methoden liegt das π_3 -Orbital (PM3: 10.15 eV, AM1: 10.09 eV) über n_N^- (PM3: 10.26 eV, AM1: 10.56 eV) und das π_2 -Orbital (PM3: 11.25 eV, AM1: 11.69 eV) über n_N^+ (PM3: 11.42 eV, AM1: 12.41 eV). Weiterhin liegt das $\pi'(C\equiv C)$ nach PM3 (11.61 eV) zu tief und das $\pi(C\equiv C)$ nach AM1 (12.23 eV) zu hoch. Insgesamt liegen die Differenzen zwischen den *IPs* und Orbitalenergien innerhalb von ± 1 eV.

Tab. 7.4: Ionisationspotentiale IP (eV) / Feinstruktur ν (cm^{-1}), Orbitalenergien ε (eV) und Zuordnung (Orbitalsymmetrie) für 2-Ethynylpyrimidin (**1**), Punktgruppe C_{2v} .

IP / ν	$-\varepsilon_{\text{PM3}}$	$-\varepsilon_{\text{AM1}}$	$-\varepsilon_{\text{B3LYP}}$	$IP_{\text{B3LYP}}^{[a]}$	Zuordnung	
9.6 sh	10.26	10.56	7.31	9.04	n_{N}^-	(6b ₂)
9.76 / 700	10.15	10.09	7.41	9.14	π_3	(3b ₁)
10.76 / 1950	11.61	11.65	8.04	9.77	$\pi'(C\equiv C)$	(5b ₂)
11.50 / 1200	11.42	12.41	8.92	10.65	n_{N}^+	(9a ₁)
11.7 sh	11.25	11.69	9.12	10.85	π_2	(1a ₂)
11.8 sh	12.25	12.23	9.15	10.88	$\pi(C\equiv C)$	(2b ₁)
14.2	14.78	14.42	11.92	13.65	σ	(4b ₂)
14.4	14.50	14.77	12.05	13.78	σ	(8a ₁)
14.55	14.80	15.46	12.24	13.97	π_1	(1b ₁)
15.75	16.47	16.70	13.55	15.28	σ	(7a ₁)
16.81	17.79	17.49	14.53	16.26	σ	(6a ₁)

^[a] Berechnung des ersten vertikalen IP s: Energiedifferenz zwischen dem Molekül ($E = -340.478659$ au) und dem Radikalkation ($E = -340.146929$ au) bei gleicher Geometrie. Höhere IP s: $IP_i = \varepsilon_i + 1.73$ eV.

Ein Vergleich der PE-Spektren von **1** und **11** zeigt eine Übereinstimmung der Orbitalfolge in beiden Verbindungen. Die Ionisationspotentiale von **1** weichen um etwa 0.3 eV von denen des Pyrimidins (**11**) ab, das IP des π_3 -Orbitals liegt bei **1** etwa 0.7 eV niedriger. Gegenüber **10** treten das π_2 -Orbital und das $\pi'(C\equiv C)$ -Orbital von **1** in vertauschter Reihenfolge auf.

7.1.4 5-Ethynylpyrimidin (**9**)

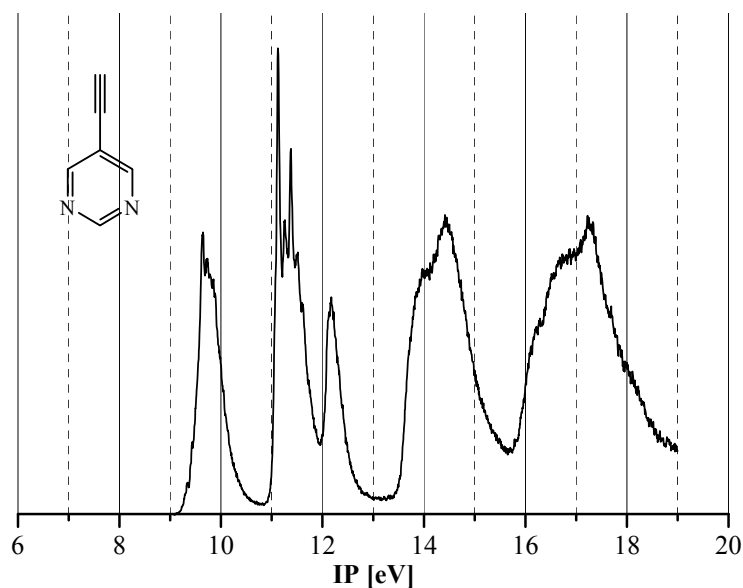


Abb. 7.5: PE-Spektrum von 5-Ethynylpyrimidin (**9**)

Im niederenergetischen Bereich des PE-Spektrums (Abbildung 7.5) bis 12.2 eV treten drei Gruppen von Banden auf, denen Ionisationen aus den n_N -Orbitalen, zwei π -Orbitalen und den beiden Orbitalen der Acetylengruppe ($\pi'(C\equiv C)$ und $\pi(C\equiv C)$) zugeordnet werden können. Die Ionisation aus dem dritten π -Orbital (π_1) befindet sich auch hier im σ -Bereich 13-20 eV des PE-Spektrums. Die Ionisationspotentiale, Orbitalenergien und Zuordnungen sind in Tabelle 7.5 aufgeführt.

Aus den PM3- und AM1-Rechnungen ergeben sich vertauschte Orbitalsequenzen, die der bereits im Fall der Verbindung **1** beschriebenen Reihenfolge entsprechen. Nach AM1 ist aber das Orbital $\pi'(C\equiv C)$ betroffen und nicht das Orbital $\pi(C\equiv C)$.

Bei den semiempirischen Rechnungen treten zwei Abweichungen der Orbitalenergien von den Ionisationspotentialen aus dem Fehlerbereich von ± 1 eV auf, nach AM1 für das n_N^+ -Orbital (1.26 eV) und das π_1 -Orbital (1.01 eV).

Der Vergleich von **9** mit **11** ergibt die gleiche Orbitalreihenfolge mit einer Abweichung von etwa 0.1 eV für die Orbitale mit Ausnahme des π_3 -Orbitals, welches in **9** um 0.7 eV niedriger liegt. Verglichen mit **10** treten das π_2 -Orbital und das $\pi'(C\equiv C)$ -Orbital in **9** wieder, wie auch bei **1**, in vertauschter Reihenfolge auf.

Tab. 7.5: Ionisationspotentiale IP (eV) / Feinstruktur v (cm^{-1}), Orbitalenergien ε (eV) und Zuordnung (Orbitalsymmetrie) für 5-Ethynylpyrimidin (**9**), Punktgruppe C_{2v} .

IP / v	$-\varepsilon_{PM3}$	$-\varepsilon_{AM1}$	$-\varepsilon_{B3LYP}$	$IP_{B3LYP}^{[a]}$	Zuordnung	
9.65	10.28	10.51	7.34	9.27	n_N^-	(6b ₂)
9.75 / 800	10.10	9.94	7.40	9.33	π_3	(3b ₁)
11.14 / 2000	11.89	11.99	8.53	10.46	$\pi'(C\equiv C)$	(5b ₂)
11.27	11.37	12.61	8.88	10.81	n_N^+	(9a ₁)
11.52 / 900	11.29	11.74	9.22	11.15	π_2	(1a ₂)
12.19	12.67	12.79	9.68	11.61	$\pi(C\equiv C)$	(2b ₁)
13.95	14.46	14.36	11.81	13.74	σ	(8a ₁)
14.08	14.86	14.49	12.01	13.94	σ	(4b ₂)
14.44	14.82	15.45	12.23	14.16	π_1	(1b ₁)
16.25	16.96	16.64	14.04	15.97	σ	(7a ₁)
16.79	18.41	18.27	14.75	16.68	σ	(3b ₂)

^[a] Berechnung des ersten vertikalen IP s: Energiedifferenz zwischen dem Molekül ($E = -340.482765$ au) und dem Radikalkation ($E = -340.142645$ au) bei gleicher Geometrie. Höhere IP s: $IP_i = \varepsilon_i + 1.93$ eV.

7.2 Diskussion

Die den π -Orbitalen entsprechenden Ionisationspotentiale des aromatischen Ringes und der Acetyl-Gruppe in den Verbindungen **1**, **9**, **10** und **11** verlaufen jeweils in etwa parallel (Abbildung 7.6). Dabei liegen die π_3 -Orbitale der Ethynylpyrimidine **1** und **9** auf gleicher Höhe, werden aber um 0.9 eV gegenüber **10** abgesenkt und um 0.67 eV verglichen mit **11** angehoben. Der Verlauf von π_2 und π_1 ist gegenüber **10** ähnlich, allerdings werden diese Orbitale in **9** gegenüber **1** nochmals um 0.31 bzw. 0.11 eV angehoben. Die Absenkung der π -Orbitale verglichen mit **10** ist größer, sie beträgt 2.17 eV für das π_2 und 1.99 eV für das π_1 in **1**, und 1.86 eV bzw. 1.78 eV für **9**. Verglichen mit **11** liegt das π_2 von **1** um 0.32 eV tiefer,

dasjenige von **9** aber nur um 0.01 eV höher und damit fast gleich. Die beiden acetylenischen π -Orbitale werden sowohl in **1** als auch in **9** gegenüber **10** abgesenkt und diese beiden Orbitale liegen in **9** nochmals tiefer als in **1**.

Die n_N^- -Orbitale sind für **1** und **9** gegenüber **11** um 0.05 eV leicht angehoben, liegen aber für **1** und **9** auf gleicher Höhe. Das n_N^+ -Orbital liegt in **1** um 0.28 eV tiefer als in **11**, in **9** nur um 0.13 eV.

Um eine Aussage über die Anwendbarkeit der Ergebnisse aus semiempirischen Rechenmethoden (AM1 und PM3) und der DFT-Methode auf die Zuordnung der Ionisationsbanden, die den Photoelektronen-Spektren entnommen wurden, treffen zu können, wird eine lineare Regression zwischen den berechneten Orbitalenergien ($-\epsilon$) und den gemessenen Ionisationspotentialen (IP) durchgeführt (Abbildung 7.7). Mit den nach der DFT-Methode mit dem Basissatz 6-31+G* ermittelten Orbitalenergien und den mit Hilfe des zum jeweiligen Molekül gehörenden Radikalkations berechneten ersten Ionisationspotentialen und den daraus hergeleiteten weiteren IP s werden die besten Korrelationen mit den experimentellen Ergebnissen gefunden. Das wird durch die Geradengleichungen von $y = 0.0244x + 2.6399$ (eV) und $y = 1.0217x - 0.7729$ (eV) sowie den Korrelationskoeffizienten von $R^2 = 0.9951$ und $R^2 = 0.9934$ wiedergegeben. Der Vergleich der semiempirischen Rechenmethoden mit erheblich geringerem Rechenaufwand ergibt nur wenig schlechtere Ergebnisse. Unter ihnen liefert aber die PM3-Methode mit $y = 1.0623x + 0.2677$ (eV) und $R^2 = 0.9775$ eine bessere Näherung gegenüber der AM1-Methode mit $y = 1.0093x + 0.4648$ (eV) und $R^2 = 0.9716$.

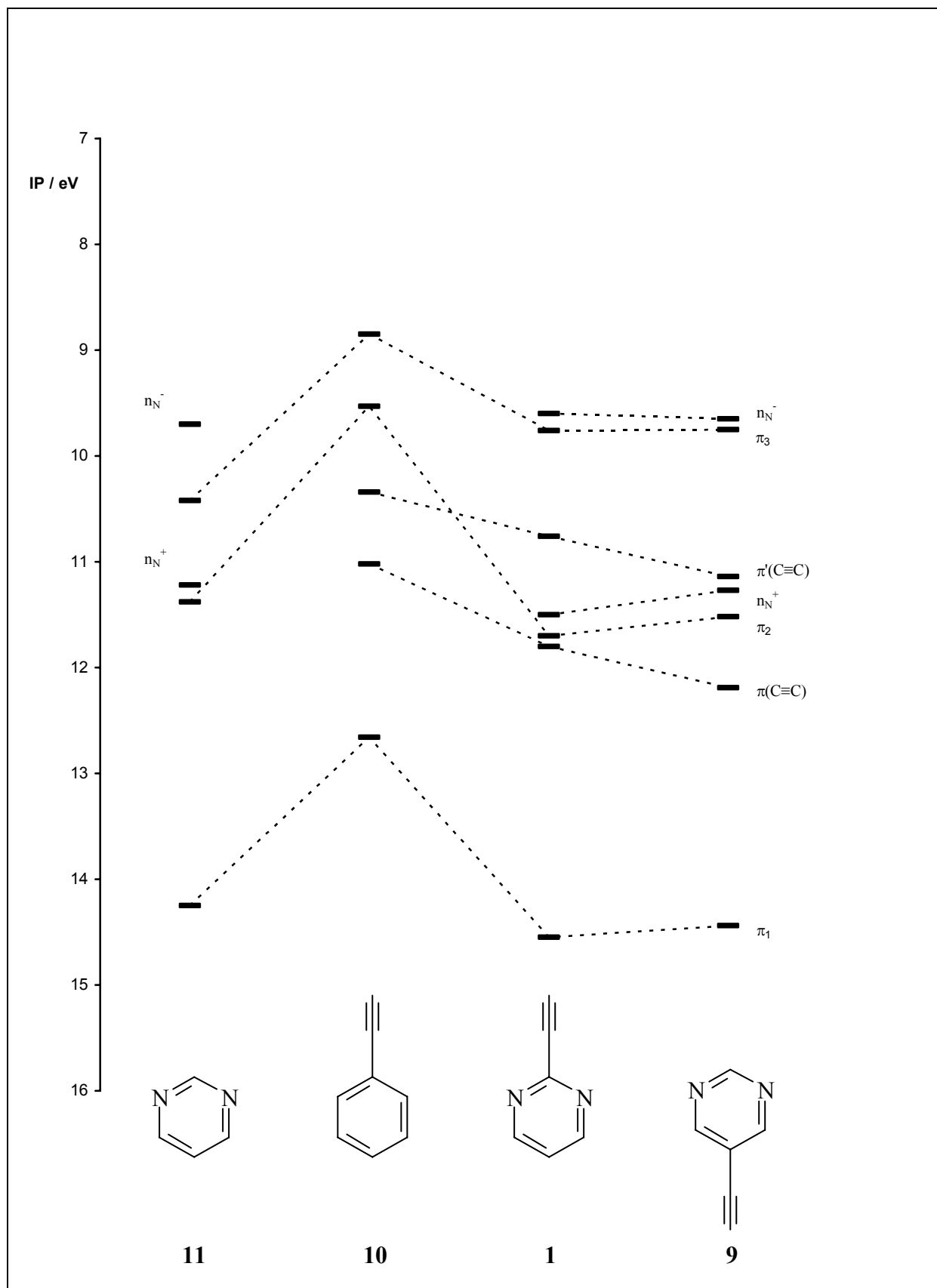


Abb. 7.6: Korrelationsdiagramm der gemessenen Ionisationspotentiale der Verbindungen **11**, **10**, **1** und **9**.

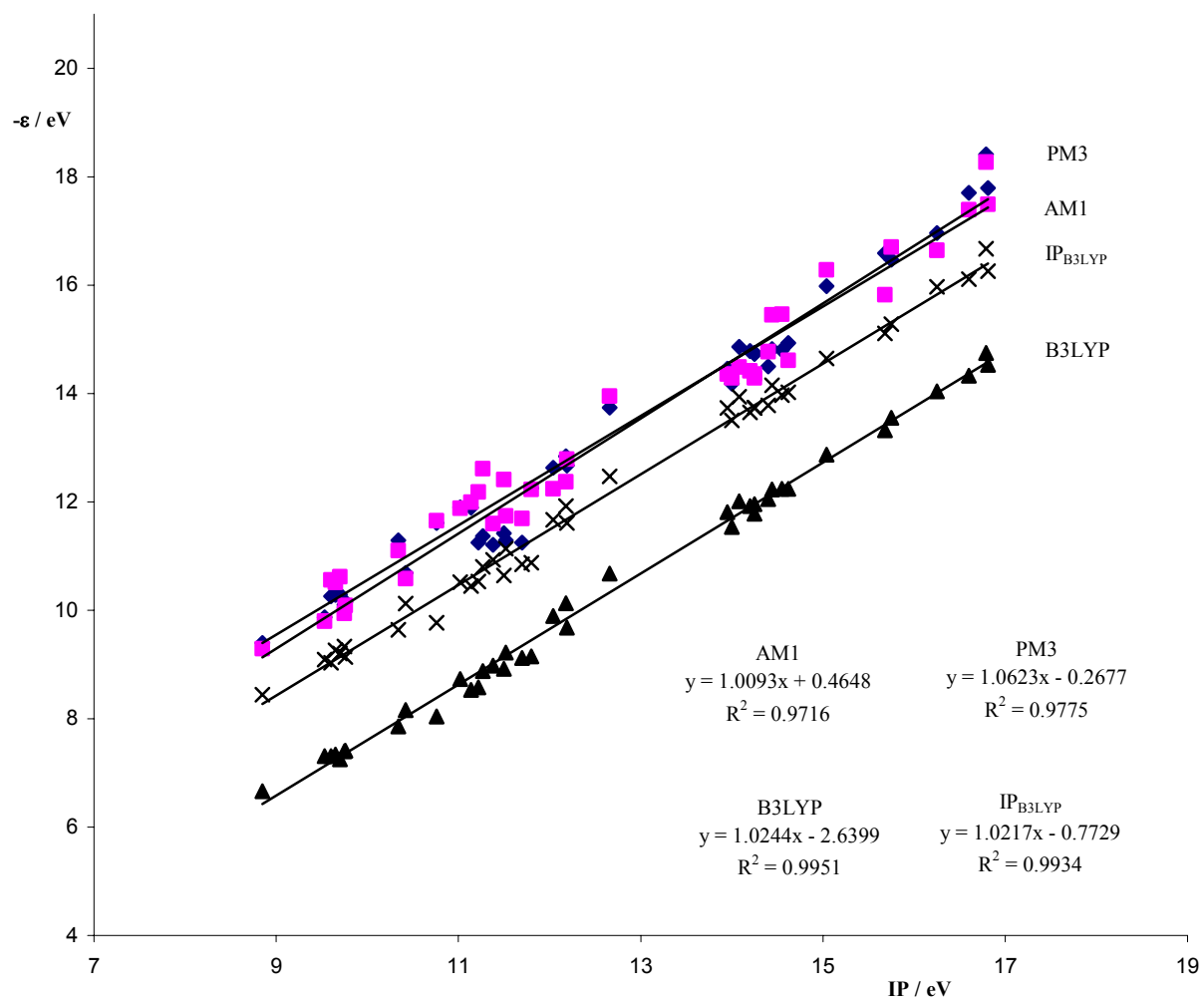


Abb. 7.7: Lineare Regression zwischen den Orbitalenergien $-\epsilon$ und den gemessenen Ionisationspotentialen IP der n - und π - Orbitale für die Verbindungen **11**, **10**, **1** und **9**.

8 Elektronische Struktur der Pyrimidine **11** - **25**

In diesem Kapitel werden die elektronischen Strukturen der Verbindungen **11** – **25** diskutiert. Während die elektronische Struktur des Pyrimidins (**11**) bereits mit Hilfe der PE-Spektroskopie bestimmt worden ist,^[52] sind die PE-Spektren der Verbindungen **12-25** bisher unbekannt. Zur Interpretation der gemessenen PE-Spektren werden Literaturdaten und die Ergebnisse aus den quantenchemischen Methoden AM1, PM3 und B3LYP, letztere mit dem Basissatz 6-31+G*, herangezogen. Für Aussagen über den Substituenteneinfluss werden alle Verbindungen untereinander, sowie mit dem Stammsystem Pyrimidin (**11**) verglichen. Zusätzlich soll 2-Aminopyrimidin (**13**) als weiteres Stammsystem betrachtet werden. Die verwendeten Verbindungen **11-21** können käuflich erworben werden, die Synthese der Verbindungen **22-25** wurde bereits beschrieben.^[56]

8.1 PE-Spektren von Pyrimidin (**11**) und den Derivaten **12**, **13**, **15-23** und **25**

8.1.1 Pyrimidin (**11**)

Das Pyrimidin (**11**) ist bereits in Kapitel 7 besprochen und die gemessenen Ionisationspotentiale, Orbitalenergien und ihre Zuordnung für **11** sind in Tabelle 7.1 zusammengestellt worden.

Für die Diskussion der durch die Substituenten hervorgerufenen Einflüsse auf die elektronische Struktur der betrachteten Moleküle **12-25** müssen die entsprechenden Molekülorbitale bekannt sein. Diese sind für das Stammsystem Pyrimidin (**11**) in Abbildung 7.2 gezeigt, wie sie nach B3LYP berechnet wurden. Außer den drei π -Orbitalen, von denen π_1 bei der Diskussion leider nicht berücksichtigt werden kann, weil die zugehörige Ionisation bei den meisten Verbindungen in den σ -Bereich der PE-Spektren fällt und damit nicht mehr zugeordnet werden kann, sind auch die symmetrische n^+ und die antisymmetrische Kombination n^- der beiden n-Orbitale von Interesse.

8.1.2 4-Methylpyrimidin (**12**)

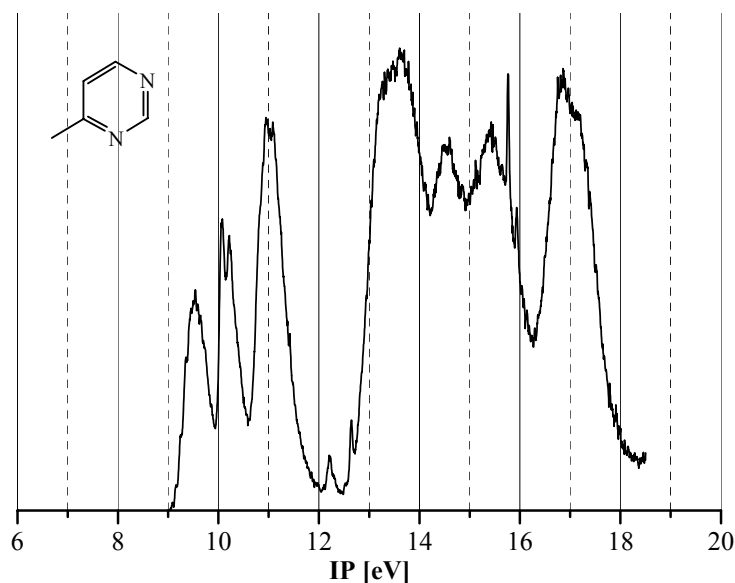


Abb. 8.1: PE-Spektrum von 4-Methylpyrimidin (**12**)

Die ersten vier Ionisationen im Bereich bis 12 eV (Abbildung 8.1) können den beiden Kombinationen aus den n-Orbitalen sowie zwei π -Orbitalen zugeordnet werden. Die dem π_1 -Orbital entsprechende Ionisation fällt in den σ -Bereich des PE-Spektrums. In Tabelle 8.1 sind die Ionisationspotentiale, die Orbitalenergien und die Zuordnungen wiedergegeben.

Für das 4-Methylpyrimidin (**12**) sind die Ionisationspotentiale über die entsprechenden angeregten Zustände des Radikalkations auch direkt nach B3LYP berechnet worden (Tabelle 8.1, Spalte 6). Es zeigt sich, dass die aus den MO-Energien erhaltenen Werte (s. Tabelle 8.1, Spalte 5) insgesamt bessere Näherungen an die gemessenen *IPs* liefern. Nur die Ionisationspotentiale aus zwei Orbitalen, n_N^+ und π_2 , zeigen bei den berechneten *IPs* die besseren Ergebnisse.

Die semiempirischen Rechnungen ergeben eine von dem B3LYP-Ergebnis abweichende Orbitalfolge. Nach beiden semiempirischen Methoden liegt das π_2 -Orbital (PM3: 10.47 eV, AM1: 10.36 eV) über π_3 (PM3: 10.93 eV, AM1: 11.24 eV), nach AM1 liegt das π_2 -Orbital sogar noch über dem n_N^- -Orbital. Insgesamt liegen die Differenzen zwischen *IPs* und Orbitalenergien innerhalb ± 1 eV, abgesehen von π_3 (1.16 eV), n_N^- (1.02 eV) und n_N^+ (1.10 eV) für AM1. Die größte Abweichung der B3LYP-Rechnungen beträgt 0.28 eV.

Tab. 8.1: Ionisationspotentiale IP (eV) / Feinstruktur ν (cm^{-1}), Orbitalenergien ε (eV) und Zuordnung (Orbitalsymmetrie) für 4-Methylpyrimidin (**12**), Punktgruppe C_s .

IP / ν	$-\varepsilon_{\text{PM3}}$	$-\varepsilon_{\text{AM1}}$	$-\varepsilon_{\text{B3LYP}}$	$IP_{\text{B3LYP}}^{[a]}$	$IP_{\text{ber}}^{[b]}$	Zuordnung	
9.52 / 900	10.26	10.54	7.14	9.40	9.40	n_N^-	(14a')
10.08 / 1100	10.93	11.24	7.91	10.17	10.28	π_3	(4a'')
10.95 / 900	11.16	12.05	8.41	10.67	10.73	n_N^+	(13a')
11.09 / 1000	10.47	10.36	8.62	10.88	11.17	π_2	(3a'')
13.36	13.50	13.40	10.89	13.15	11.53	σ	(12a')
13.66	13.67	13.83	11.16	13.42	12.59	$\pi(\text{CH}_3)^-$	(2a'')
14.54	15.20	15.53	12.32	14.58	14.00	π_1	(1a'')

^[a] Berechnung des ersten vertikalen IP s: Energiedifferenz zwischen dem Molekül ($E = -303.658810$ au) und dem Radikalkation ($E = -303.313704$ au) bei gleicher Geometrie. Höhere IP s: $IP_i = -\varepsilon_i + 2.26$ eV.

^[b] Berechnung über die angeregten Zustände nach B3LYP.

Das mit $\pi(\text{CH}_3)^-$ bezeichnete Orbital besteht aus der Kombination des p-Orbitals an der Methyl-Gruppe mit den π -Orbitalen des Ringsystems, wobei aber umgekehrte Vorzeichen für die Orbitallappen vorhanden sind.

Nach den semiempirischen Methoden PM3 und AM1 wird für **12** die Punktgruppe C_s berechnet. Dagegen geht diese Symmetrie bei der B3LYP-Rechnung verloren und es wird nur C_1 erhalten. Die Abweichung zur Molekülsymmetrie ist hier aber so gering, dass die Punktgruppe C_s angenommen wird.

Ein Vergleich der PE-Spektren von **12** und **11** zeigt eine Übereinstimmung der Orbitalfolge in beiden Verbindungen. Die Ionisationspotentiale liegen bei **12** etwa 0.3 eV niedriger, für das IP des n_N^- -Orbitals beträgt die Differenz nur 0.18 eV.

8.1.3 2-Aminopyrimidin (13)

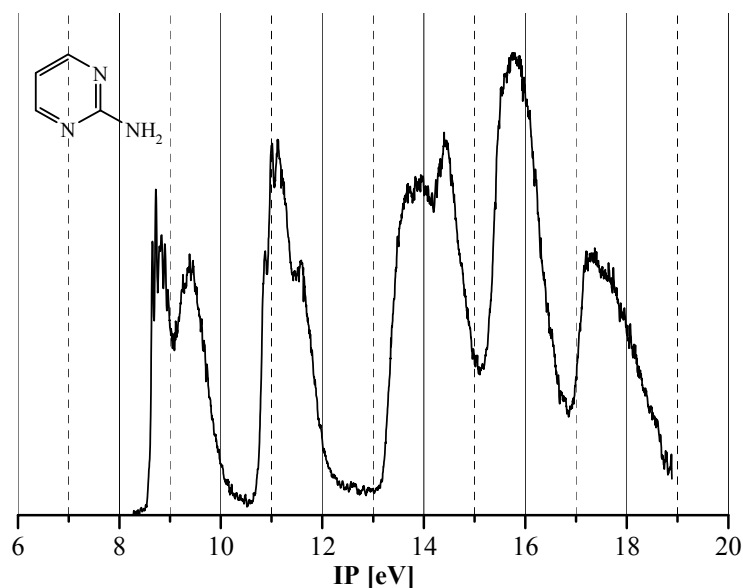


Abb. 8.2: PE-Spektrum von 2-Aminopyrimidin (**13**)

Im niederenergetischen Bereich des PE-Spektrums bis 12 eV (Abbildung 8.2) treten zwei Gruppen von Banden auf, denen Ionisationen aus zwei π -Orbitalen, den n_N -Orbitalen und dem $n(\text{NH}_2)$ -Orbital zugeordnet werden können. Die dem MO π_1 entsprechende Ionisation findet sich im σ -Bereich des PE-Spektrums wieder. Die Ionisationspotentiale, Orbitalenergien und Zuordnungen sind in Tabelle 8.2 zusammengefasst.

Nach PM3- und AM1-Rechnungen ergeben sich, wie bei **11** und **12**, vertauschte Orbitalsequenzen. Das π_2 -Orbital (PM3: 11.11 eV, AM1: 11.51 eV) wird oberhalb von n_N^+ (PM3: 11.29 eV, AM1: 12.23 eV) platziert, AM1 berechnet außerdem das $n(\text{NH}_2)$ -Orbital (11.97 eV) über n_N^+ .

Bei den semiempirischen Methoden tritt nur eine außerhalb des Fehlerbereiches von ± 1 eV liegende Abweichung der Orbitalenergien von den Ionisationspotentialen auf: in der AM1-Rechnung für das n_N^+ -Orbital (1.12 eV). Die Abweichungen nach B3LYP liegen unterhalb von 0.2 eV.

Tab. 8.2: Ionisationspotentiale IP (eV) / Feinstruktur ν (cm^{-1}), Orbitalenergien ε (eV) und Zuordnung (Orbitalsymmetrie) für 2-Aminopyrimidin (**13**), Punktgruppe C_s .

IP / ν	$-\varepsilon_{\text{PM3}}$	$-\varepsilon_{\text{AM1}}$	$-\varepsilon_{\text{B3LYP}}$	$IP_{\text{B3LYP}}^{[a]}$	Zuordnung	
8.84 / 1000	9.09	9.17	6.50	8.99	π_3	(11a')
9.44	10.17	10.31	6.98	9.47	n_{N}^-	(7a'')
11.01 / 1050	11.29	12.23	8.71	11.20	n_{N}^+	(6a'')
11.14 / 950	11.11	11.51	8.71	11.20	π_2	(10a')
11.6	11.67	11.97	9.17	11.66	$n(\text{NH}_2)$	(9a')
13.8	14.23	14.03	11.33	13.82	σ	(8a')
14.0	14.33	14.80	11.69	14.18	σ	(5a'')
14.43	14.60	15.30	12.04	14.53	π_1	(7a')

^[a] Berechnung des ersten vertikalen IP s: Energiedifferenz zwischen dem Molekül ($E = -319.711003$ au) und dem Radikalkation ($E = -319.380757$ au) bei gleicher Geometrie. Höhere IP s: $IP_i = -\varepsilon_i + 2.49$ eV.

Für **13** wird nach den semiempirischen Methoden PM3 und AM1 die Punktgruppe C_s berechnet. Die Aminogruppe liegt pyramidal vor und das Molekül besitzt nur eine Spiegelebene, die senkrecht zur Molekülebene steht. Sie teilt den aromatischen Ring zwischen den Heteroatomen und verläuft durch die Bindung zum Aminosubstituenten. Bei der B3LYP-Rechnung dagegen geht diese Symmetrie verloren und es wird nur C_1 erhalten. Die Abweichung zur Molekülsymmetrie ist aber so gering, dass die Punktgruppe C_s angenommen wird.

Der Vergleich von **13** mit **11** ergibt eine vertauschte Reihenfolge der beiden obersten Orbitale π_3 und n_{N}^- und eine Erniedrigung fast aller Ionisationspotentiale um etwa 0.25 eV. Ein größerer Effekt ist für das π_3 -Orbital zu erkennen. Hier wurde für das den Aminosubstituenten tragende Kohlenstoffatom ein relativ großer Orbalkoeffizient berechnet. Damit sollte die Auswirkung eines Substituenten auf die Energie des Orbitals sehr stark sein. Tatsächlich wird es um einen Betrag von 1.58 eV destabilisiert.

Das in Abbildung 8.3 dargestellte Korrelationsdiagramm gibt den Einfluss des Amino- und des Methylsubstituenten auf das Stammsystem Pyrimidin (**11**) wieder. Während die Wechselwirkung des p-Orbitals der Methylgruppe mit den π - und n-Orbitalen im Pyrimidin (**11**) kaum

eine Veränderung hervorruft, führt der Einfluss des n-Orbitals der Aminogruppe zu einer deutlichen Störung, die sich in der Destabilisierung des π_3 -Orbitals zeigt. Diese ist so stark, dass dieses Orbital über das n_N^- -Orbital angehoben wird und nun das HOMO darstellt. Dagegen weisen alle übrigen Orbitale nur leichte Verschiebungen der Energiewerte auf.

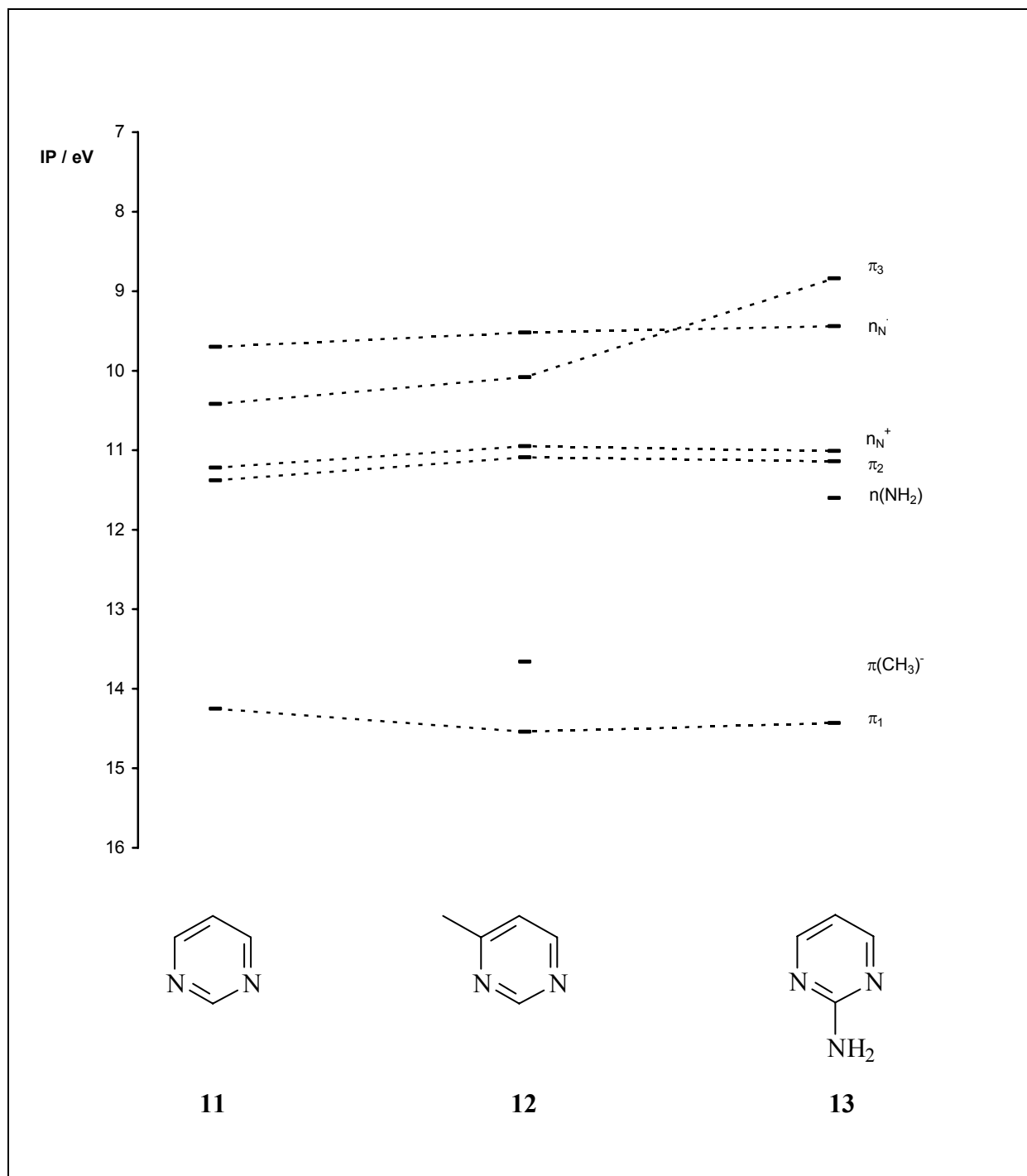
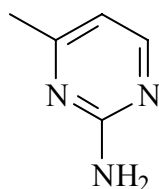


Abb. 8.3: Korrelationsdiagramm der Ionisationspotentiale für Pyrimidin (**11**), 4-Methylpyrimidin (**12**) und 2-Aminopyrimidin (**13**).

Da die beiden obersten Orbitale in **13** und **11** in unterschiedlicher Reihenfolge auftreten, werden beide Moleküle für den Vergleich mit den Verbindungen **15-21** herangezogen.

8.1.4 2-Amino-4-methylpyrimidin (**14**)



14

Von 2-Amino-4-methylpyrimidin (**14**) konnte aus messtechnischen Gründen kein PE-Spektrum aufgenommen werden. In Tabelle 8.3 sind jedoch die berechneten Orbitalenergien und ihre Zuordnung angegeben. Nach AM1 wird eine abweichende Orbitalsequenz berechnet, das $n(\text{NH}_2)$ -Orbital (11.82 eV) liegt über dem n_{N}^+ -Orbital (12.03 eV).

Tab. 8.3: Ionisationspotentiale IP (eV), Orbitalenergien ε (eV) und Zuordnung (Orbital-symmetrie) für 2-Amino-4-methylpyrimidin (**14**), Punktgruppe C_s .

$-\varepsilon_{\text{PM3}}$	$-\varepsilon_{\text{AM1}}$	$-\varepsilon_{\text{B3LYP}}$	$IP_{\text{B3LYP}}^{[a]}$	Zuordnung	
9.04	8.96	6.03	8.26	π_3	(5a'')
10.15	10.19	6.49	8.72	n_{N}^-	(16a')
10.72	11.00	7.95	10.18	π_2	(4a'')
11.21	12.03	8.17	10.40	n_{N}^+	(15a')
11.53	11.82	8.63	10.86	$n(\text{NH}_2)$	(3a'')
13.74	13.88	10.98	13.21	$\pi(\text{CH}_3)^-$	(2a'')
15.11	15.46	11.93	14.16	π_1	(1a'')

^[a] Berechnung des ersten vertikalen IP s: Energiedifferenz zwischen dem Molekül ($E = -359.034379$ au) und dem Radikalkation ($E = -358.731049$ au) bei gleicher Geometrie. Höhere IP s: $IP_i = -\varepsilon_i + 2.23$ eV.

Die Orbitalsequenz lässt hier eine neue Änderung im Vergleich mit **11** erkennen. Neben der Umkehr der beiden obersten Orbitale sind auch die beiden nachfolgenden Orbitale vertauscht. Ein Vergleich der nach B3LYP berechneten *IPs* führt zu niedrigeren Werten für die ersten vier Orbitale von **14** gegenüber **11**. Das n_N^- -Orbital ist um 0.48 eV und das π_3 -Orbital sogar um 1.86 eV destabilisiert, das n_N^+ - und π_2 -Orbital werden um 0.13 und 0.75 eV instabiler berechnet.

Auch für **14** wird nach den semiempirischen Methoden PM3 und AM1 die Punktgruppe C_s berechnet, während nach der B3LYP-Rechnung diese Symmetrie verlorengeht und es wird wieder nur C_1 erhalten. Die Abweichung zur Molekülsymmetrie ist auch hier so gering, dass die Punktgruppe C_s angenommen wird.

8.1.5 2-Amino-4,6-dimethylpyrimidin (**15**)

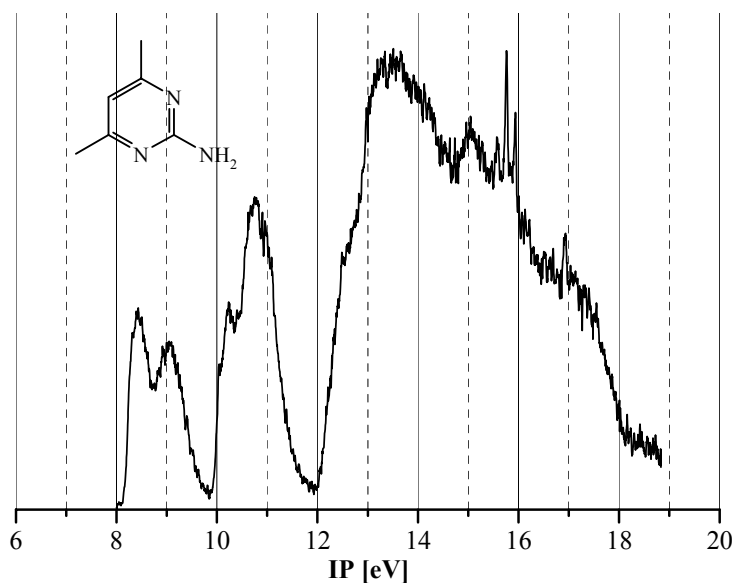


Abb. 8.4: PE-Spektrum von 2-Amino-4,6-dimethylpyrimidin (**15**)

Die ersten vier Banden im Bereich des PE-Spektrums bis 11.0 eV (Abbildung 8.4) werden Ionisationen aus fünf Orbitalen, den n_N -Orbitalen, zwei π -Orbitalen und dem $n(NH_2)$ -Orbital, zugeordnet. In Tabelle 8.4 sind die Ionisationspotentiale, Orbitalenergien und Zuordnungen zusammengestellt.

Gegenüber den Ergebnissen der B3LYP-Rechnung führen die Resultate der semiempirischen Methoden zu vertauschter Orbitalfolge für das $n(NH_2)$ -Orbital (PM3: 11.02 eV, AM1:

11.45 eV) und das n_N^+ -Orbital (PM3: 11.34 eV, AM1: 12.01 eV). Beide semiempirischen Methoden liefern eine größere Abweichung der Ionisationspotentiale von den Orbitalenergien für das n_N^- -Orbital (PM3: 1.06 eV, AM1: 1.13 eV), AM1 auch für das n_N^+ -Orbital (1.22 eV). Dagegen hat die größte Abweichung nach B3LYP einen Wert von 0.38 eV.

Nach den semiempirischen Methoden PM3 und AM1 wird für **15** die Punktgruppe C_s berechnet, während nach der B3LYP-Rechnung diese Symmetrie verlorengeht und C_1 erhalten wird. Es kann aber die Punktgruppe C_s angenommen werden, da die Abweichung zur Molekülsymmetrie nur sehr gering ist. Die einzige vorhandene Spiegelebene steht senkrecht zur Molekülebene und halbiert das Molekül entlang der zwischen den Heteroatomen im aromatischen Ring und durch die Bindung zum Aminosubstituenten verlaufenden Achse. Die Aminogruppe liegt pyramidal vor.

Im Vergleich mit **11** sind jeweils die beiden Orbitale π_3 und n_N^- und die beiden darauf folgenden Orbitale π_2 und n_N^+ vertauscht. Somit ergibt sich eine Destabilisierung des n_N^- -Orbitals um 0.63 eV und des π_3 -Orbitals um 1.98 eV, auch das π_2 - (1.13 eV) und das n_N^+ -Orbital (0.43 eV) wird energetisch abgesenkt. Gegenüber **13** werden nur das π_2 - und n_N^+ -Orbital vertauscht. Hier liegen die ersten vier Orbitale von **15** um 0.4, 0.37, 0.22 (n_N^+) bzw. 0.89 (π_2) eV niedriger als von **13**.

Tab. 8.4: Ionisationspotentiale IP (eV) / Feinstruktur v (cm^{-1}), Orbitalenergien ε (eV) und Zuordnung (Orbitalsymmetrien) für 2-Amino-4,6-dimethyl-pyrimidin (**15**), Punktgruppe C_s .

IP / v	$-\varepsilon_{\text{PM3}}$	$-\varepsilon_{\text{AM1}}$	$-\varepsilon_{\text{B3LYP}}$	$IP_{\text{B3LYP}}^{[a]}$	Zuordnung	
8.44	8.99	9.07	6.30	8.30	π_3	(14a')
9.07	10.13	10.20	6.81	8.81	n_N^-	(10a'')
10.25 / 1200	10.50	10.81	8.05	10.05	π_2	(9a'')
10.79	11.34	12.01	8.41	10.41	n_N^+	(13a')
11.0	11.02	11.45	8.65	10.65	$n(\text{NH}_2)$	(12a')
12.7	13.34	13.57	10.96	12.96	$\pi(\text{CH}_3)$	(11a')

^[a] Berechnung des ersten vertikalen IP s: Energiedifferenz zwischen dem Molekül ($E = -398.357665$ au) und dem Radikalkation ($E = -398.052796$ au) bei gleicher Geometrie. Höhere IP s: $IP_i = -\varepsilon_i + 2.00$ eV.

Das Korrelationsdiagramm in Abbildung 8.5 zeigt den Einfluss der Aminogruppe in Position 2 sowie von zwei zusätzlichen Methylgruppen in 4- und 6-Position auf die Lage der *IPs* des Pyrimidinrings. Die Energiedifferenz der symmetrischen und der antisymmetrischen Kombination der n-Orbitale ist in allen drei Verbindungen (**11**, **13**, **15**) annähernd gleich. Für das π_3 - und das π_2 -Orbital treten jedoch größere Störungen auf. Die Substitution eines H-Atoms in Position 2 durch eine Aminogruppe bewirkt eine Anhebung des π_3 -Orbitals zum HOMO. Während eine einzelne Methylgruppe in Position 4 des Pyrimidinringes keine Veränderung bewirkt (s. Abb. 8.1), führt die Einführung einer zusätzlichen Methylgruppe in Position 6 zu einer Anhebung des π_2 -Orbitals, so dass dieses nun über dem n_N^+ -Orbital von **11** liegt.

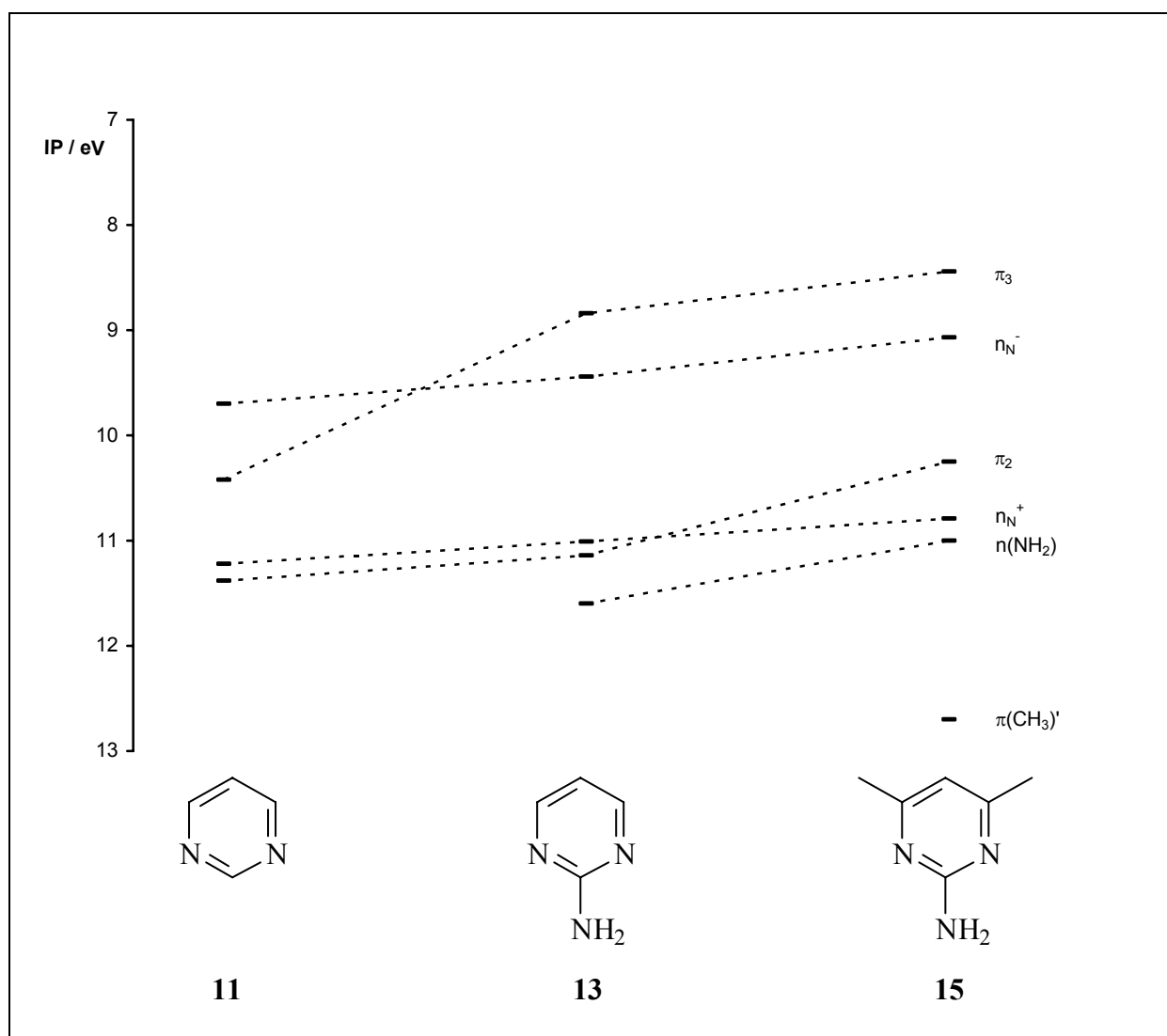


Abb. 8.5: Korrelationsdiagramm der Ionisationspotentiale für Pyrimidin (**11**), 2-Aminopyrimidin (**13**) und 2-Amino-4,6-dimethylpyrimidin (**15**).

Die Orbitalsequenz π_3 , n_N^- , π_2 , n_N^+ bleibt für die folgenden Verbindungen **16-22** und **24** erhalten. Für die Pyrimidine **23** und **25** gilt wieder die im 2-Aminopyrimidin (**13**) auftretende Reihenfolge.

8.1.6 2-Amino-4-chlor-6-methylpyrimidin (**16**)

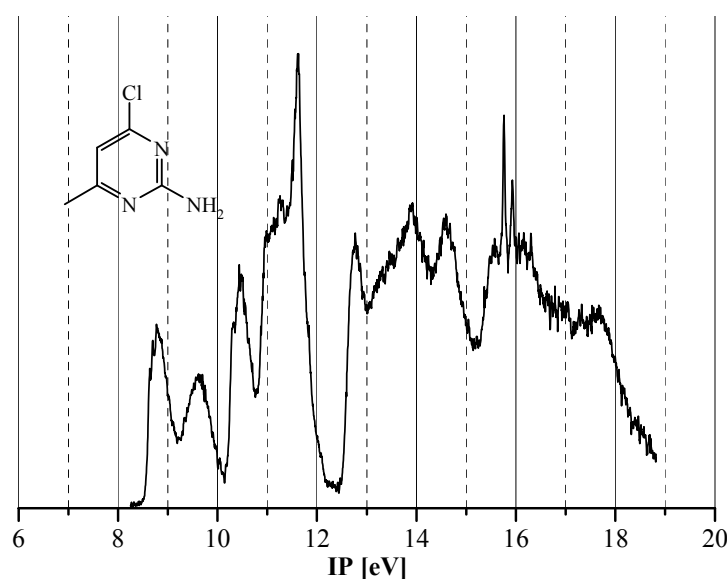


Abb. 8.6: PE-Spektrum von 2-Amino-4-chlor-6-methylpyrimidin (**16**)

Im Bereich bis 12 eV des PE-Spektrums (Abbildung 8.6) treten vier Banden auf, die Ionisationen aus den beiden Kombinationen der n-Orbitale, zwei π -Orbitalen, dem $n(\text{NH}_2)$ -Orbital und dem $n_{\pi'}$ -Orbital zugeordnet werden können. Dabei liegen das $n(\text{NH}_2)$ -, das n_N^+ - und das $n_{\pi'}(\text{Cl})$ -Orbital unter der vierten Bande. Die in **16** neu auftretenden Orbitale am Chloratom, wie sie nach B3LYP/6-31G* berechnet werden, sind in Abbildung 8.7 gezeigt. In Tabelle 8.5 sind die Ionisationspotentiale, Orbitalenergien und Zuordnungen zusammengefasst.

Die AM1-Methode und die B3LYP-Rechnung ergeben die gleiche Orbitalreihenfolge, aber aufgrund der Bandenform und durch Vergleich mit dem PE-Spektrum von 2-Amino-4,6-dichlorpyrimidin (**17**), für das die Zuordnung außer mit den Rechenergebnissen mit Hilfe der Literaturdaten des PE-Spektrums von *m*-Dichlorbenzol^[57,58] getroffen wurde, müssen das n_N^+ - und das $n_{\pi'}(\text{Cl})$ -Orbital vertauscht werden. Nach PM3 werden drei Sequenzen falsch berechnet (π_3 und n_N^- , bzw. π_2 , $n(\text{NH}_2)$ und $n_{\pi'}(\text{Cl})$). Die Differenz zwischen dem

Ionisationspotential und der Orbitalenergie von **16** hat eine größere Abweichung für das n_N^+ -Orbital nach AM1 (1.24 eV), und die größte Abweichung nach B3LYP beträgt 0.86 eV für das $n_{\pi'}(\text{Cl})$ -Orbital.

Nach allen drei verwendeten Rechenmethoden besitzt das Molekül **16** in der Geometrie mit der niedrigsten Energie nur C_1 -Symmetrie, da die Aminogruppe pyramidal vorliegt und auch die Methylgruppe leicht verdreht ist, sodass keine Spiegelebene vorhanden ist.

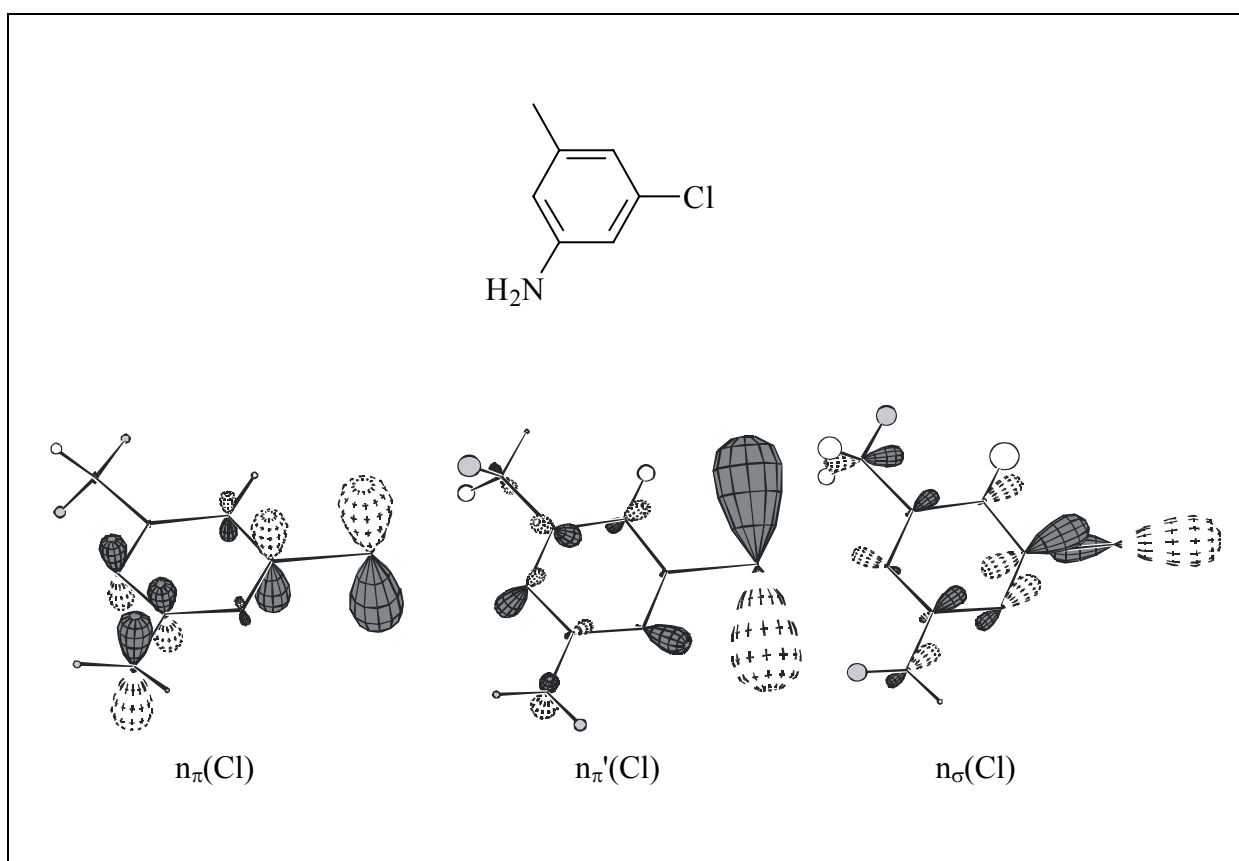


Abb. 8.7: MOs mit großen Koeffizienten am Chloratom des 2-Amino-4-chlor-6-methylpyrimidins (**16**) nach B3LYP/6-31G*.

Verglichen mit der Stammverbindung **11** erscheinen das π_3 - und n_N^- -Orbital sowie das π_2 - und n_N^+ -Orbital in Verbindung **16** in umgekehrter Anordnung. Die Energien liegen für die Orbitale n_N^- , π_3 und π_2 um 0.07, 1.64 bzw. 0.92 eV niedriger. Das n_N^+ -Orbital wird um 0.06 eV stabilisiert. Dagegen sind im Vergleich von **13** mit **16** nur das π_2 - und das n_N^+ -Orbital vertauscht. Neben der Destabilisierung um 0.06 eV für das π_3 -Orbital und 0.68 eV für das

π_2 -Orbital treten für die beiden übrigen Orbitale nur Stabilisierungen von 0.19 (HOMO-1) und 0.27 eV auf.

Tab. 8.5: Ionisationspotentiale IP (eV) / Feinstruktur ν (cm^{-1}), Orbitalenergien ε (eV) und Zuordnung (Orbitalsymmetrie) für 2-Amino-4-chlor-6-methyl-pyrimidin (**16**), Punktgruppe C_1 .

IP / ν	$-\varepsilon_{PM3}$	$-\varepsilon_{AM1}$	$-\varepsilon_{B3LYP}$	$IP_{B3LYP}^{[a]}$	Zuordnung
8.78 / 650	9.15	9.30	6.67	8.64	24 π_3
9.63	10.35	10.54	7.37	9.34	23 n_N^-
10.46 / 550	10.17	10.97	8.16	10.13	22 π_2
11.09	11.04	11.58	8.76	10.73	21 $n(\text{NH}_2)$
11.28	11.51	12.52	9.04	11.01	20 n_N^+
11.62	10.73	12.09	8.79	10.76	19 $n_\pi'(\text{Cl})$
12.78	12.31	13.38	10.29	12.26	18 $n_\pi(\text{Cl})$
13.3	13.49	13.46	10.96	12.93	17 σ
13.5	-	14.20	11.25	13.22	16 σ
13.93	13.99 ^[b]	14.26 ^[b]	11.61	13.58	15 $\pi(\text{CH}_3)^-$
14.61	14.39	15.52	12.01	13.98	14 $n_\sigma(\text{Cl})$

^[a] Berechnung des ersten vertikalen IP s: Energiedifferenz zwischen dem Molekül ($E = -818.633629$ au) und dem Radikalkation ($E = -818.316138$ au) bei gleicher Geometrie. Höhere IP s: $IP_i = -\varepsilon_i + 1.97$ eV.

^[b] Der hier angegebene Wert wird dem Orbital $\pi'(\text{CH}_3)$ zugeordnet, das p-Orbital steht senkrecht zu den Orbitalen des Pyrimidinringes.

8.1.7 2-Amino-4,6-dichlorpyrimidin (**17**)

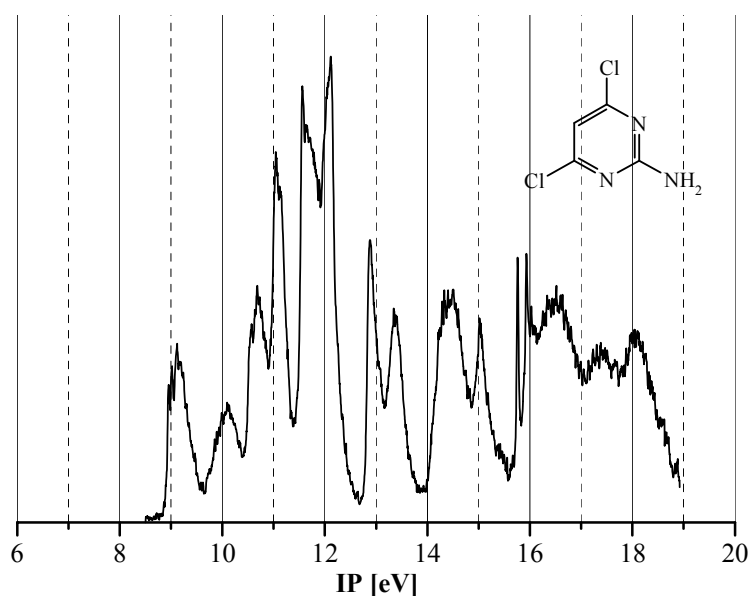


Abb. 8.8: PE-Spektrum von 2-Amino-4,6-dichlorpyrimidin (**17**)

Innerhalb der ersten sechs Banden des PE-Spektrums bis 12.5 eV (Abbildung 8.8) liegen zwei π -Ionisationen, die beiden n_N -Ionisationen und Ionisationen aus den Orbitalen $n_{\pi'}(\text{Cl})^-$, $n_{\pi'}(\text{Cl})^+$ sowie einer Kombination aus $n_{\pi'}(\text{Cl})^+$ und $n(\text{NH}_2)$. Für die Zuordnung der Orbitale wurde neben den Rechenergebnissen das Literaturspektrum^[57,58] von 1,3-Dichlorbenzol herangezogen. Tabelle 8.6 gibt die Ionisationspotentiale, Orbitalenergien und Zuordnungen wieder.

Das n_N^- ist um 0.43 eV stabiler, das π_3 um 1.31 eV weniger stabil als im Stammsystem **11**. Betrachtet man 2-Aminopyrimidin (**13**) als Stammsystem, dann werden die beiden Orbitale π_3 und n_N^- in Verbindung **17** um 0.27 bzw. 0.69 eV stabilisiert und die Orbitalfolge bleibt erhalten.

Die Orbitalfolge von n_N^- und $n_{\pi'}(\text{Cl})^-$ wird nach PM3 und diejenige von $n_{\pi'}(\text{Cl})^-$ und $n_{\pi'}(\text{Cl})^+$ nach AM1 falsch berechnet. Alle mit der PM3-Methode ermittelten Werte liegen innerhalb von ± 1 eV, zwei nach AM1 erhaltene Ergebnisse zeigen größere Abweichungen, $n_{\sigma'}(\text{Cl})^-$ mit 1.11 eV und $n_{\sigma'}(\text{Cl})^+$ mit 1.46 eV. Die höchste Differenz zwischen den experimentellen und theoretischen Energien nach B3LYP beträgt dagegen 0.80 eV.

Für das Molekül **17** wird nach allen drei verwendeten Rechenmethoden die Punktgruppe C_s berechnet. Die Aminogruppe liegt pyramidal vor und es gibt nur eine zur Molekülebene

senkrecht stehende Spiegelebene, die den aromatischen Ring zwischen den Heteroatomen teilt und durch die Bindung zum Aminosubstituenten verläuft.

Tab. 8.6: Ionisationspotentiale IP (eV) / Feinstruktur ν (cm^{-1}), Orbitalenergien ε (eV) und Zuordnung (Orbitalsymmetrien) für 2-Amino-4,6-dichlorpyrimidin (**17**), Punktgruppe C_s .

IP / ν	$-\varepsilon_{PM3}$	$-\varepsilon_{AM1}$	$-\varepsilon_{B3LYP}$	$IP_{B3LYP}^{[a]}$	Zuordnung	
9.11 / 650	9.31	9.53	7.00	8.79	π_3	(14a')
10.13	10.54	10.87	7.91	9.70	n_N^-	(10a'')
10.71 / 1100	10.21	11.16	8.41	10.20	π_2	(9a'')
11.05 / 700	10.51	11.63	8.66	10.45	$n_\pi(\text{Cl})^+$	(13a')
11.56	10.87	12.39	8.99	10.78	$n_{\pi'}(\text{Cl})^-$	(8a'')
11.7	10.87	12.32	9.18	10.97	$n_{\pi'}(\text{Cl})^+$	(12a')
12.12 / 450	11.72	13.01	9.54	11.33	n_N^+	(11a')
12.88	12.46	13.53	10.61	12.40	$n(\text{NH}_2)$	(10a')
13.38	12.60	13.97	10.79	12.58	$n_\pi(\text{Cl})^-$	(7a'')
14.3	14.54	15.41	12.09	13.88	$n_\sigma(\text{Cl})^-$	(6a'')
14.47	14.71	15.93	12.48	14.27	$n_\sigma(\text{Cl})^+$	(9a')
15.02	15.20	16.22	13.04	14.83	π_1	(8a')

^[a] Berechnung des ersten vertikalen IP s: Energiedifferenz zwischen dem Molekül ($E = -1238.907272$ au) und dem Radikalkation ($E = -1238.58445$ au) bei gleicher Geometrie. Höhere IP s: $IP_i = -\varepsilon_i + 1.79$ eV.

8.1.8 2-Amino-4-chlor-6-methoxypyrimidin (**18**)

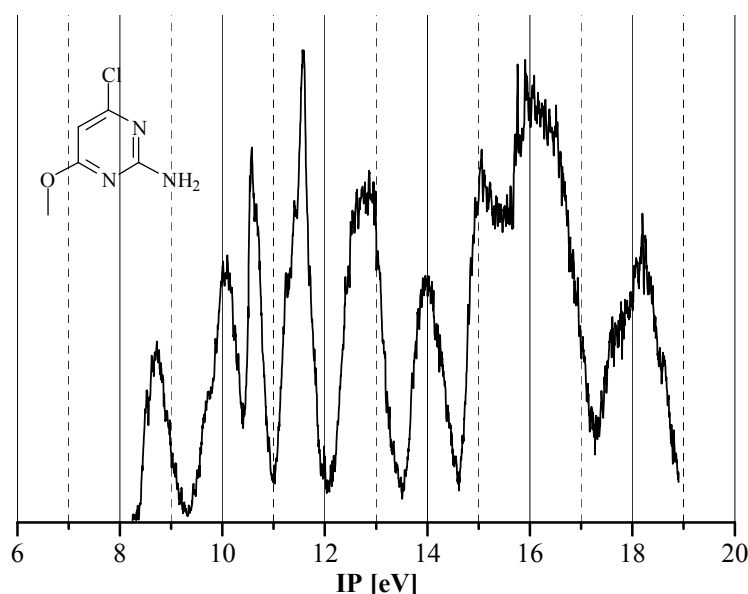


Abb. 8.9: PE-Spektrum von 2-Amino-4-chlor-6-methoxypyrimidin (**18**)

Die zu den Ionisationen aus zwei π -Orbitalen, beiden n_N -Orbitalen, sowie dem $n_\pi(\text{Cl})$ - und $n_\pi'(\text{Cl})$ -Orbital gehörenden Banden erscheinen im PE-Spektrum (Abbildung 8.9) im Bereich bis 12 eV. In **18** sind zusätzliche n -Orbitale am Sauerstoffatom vorhanden, die in Abbildung 8.10 dargestellt sind. Die Ionisationspotentiale, Orbitalenergien und Zuordnungen sind in Tabelle 8.7 aufgeführt.

Wieder kommen die semiempirischen Methoden zu anderen Ergebnissen hinsichtlich der Orbitalsequenzen als die B3LYP-Rechnung, und es treten für jeweils zwei Orbitale größere Abweichungen zum Ionisationspotential auf, bei $n_\pi(\text{Cl})$ (PM3: 1.77 eV, AM1: 2.90 eV) und bei $n(\text{NH}_2)$ (PM3: 2.22 eV, AM1: 1.50 eV). Das liegt daran, dass zwischen diesen beiden Orbitalen viele andere Orbitale liegen und sie gleichzeitig gegenüber der DFT-Rechnung ausgetauscht vorliegen. Die B3LYP-Ergebnisse liegen innerhalb der Fehlergrenze von ± 1 eV. Nach allen drei verwendeten Rechenmethoden erhält die Verbindung **18** die Punktgruppe C_1 . Verglichen mit **11** wird das n_N^- -Orbital von **18** um 0.08 eV stabilisiert, das π_3 -Orbital um 1.71 eV destabilisiert. Gegenüber **13** wird das HOMO um 0.13 eV weniger stabil und das HOMO-1 um 0.34 eV stabiler berechnet.

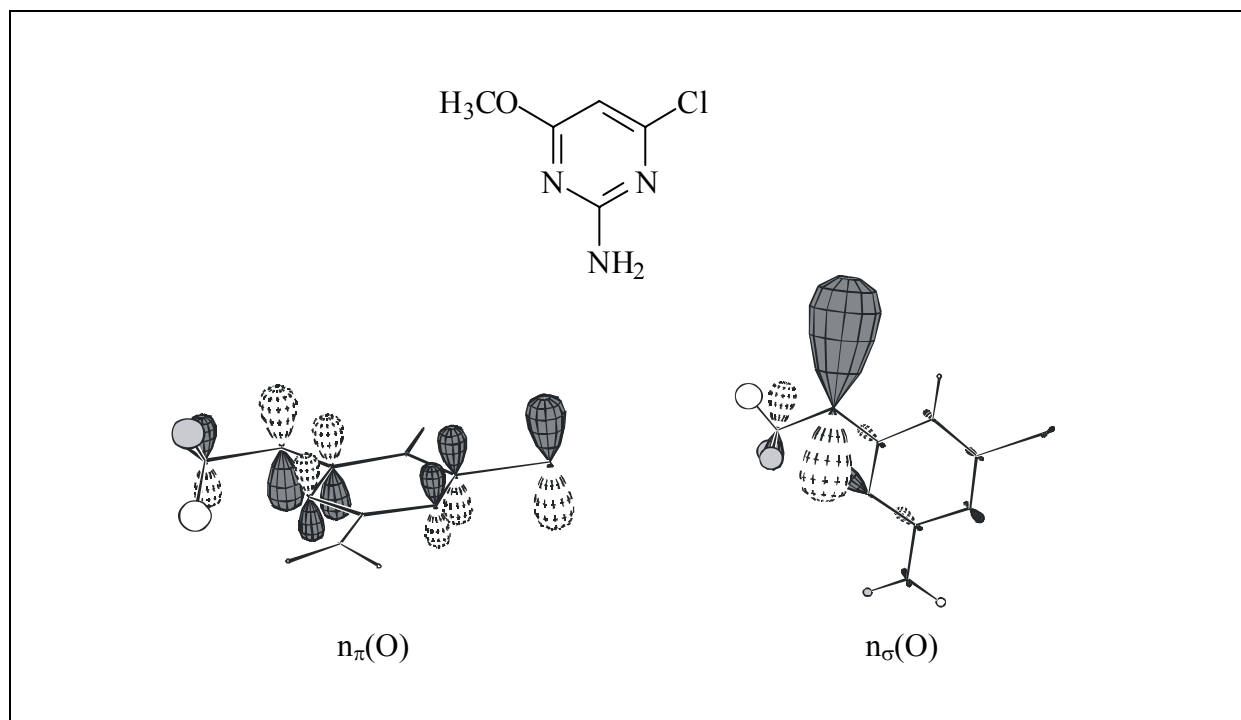


Abb. 8.10: MOs mit hohem n_{O} -Anteil des 2-Amino-4-chlor-6-methoxypyrimidins (**18**) nach B3LYP/6-31G*.

Tab. 8.7: Ionisationspotentiale IP (eV) / Feinstruktur ν (cm^{-1}), Orbitalenergien ε (eV) und Zuordnung für 2-Amino-4-chlor-6-methoxypyrimidin (**18**), Punktgruppe C_1 .

IP / ν	$-\varepsilon_{\text{PM3}}$	$-\varepsilon_{\text{AM1}}$	$-\varepsilon_{\text{B3LYP}}$	$IP_{\text{B3LYP}}^{[a]}$	Zuordnung
8.71 / 1250	9.16	9.28	6.57	8.49	27 π_3
9.78 sh	10.47	10.70	7.59	9.51	26 n_{N}^-
10.10	10.13	10.77	7.89	9.81	25 π_2
10.58 / 750	12.35	13.48	8.22	10.14	24 $n_{\pi}(\text{Cl})$
11.31	10.73	12.09	8.73	10.65	23 $n_{\pi}'(\text{Cl})$
11.57 / 850	11.58	12.50	9.10	11.02	22 n_{N}^+
12.80	13.15	13.08	10.05	11.97	21 $n_{\sigma}(\text{O})$
	10.58	11.30	10.25	12.17	20 $n(\text{NH}_2)$
	12.66	12.83	10.33	12.25	19 $n_{\pi}(\text{O})$
14.00	14.27	14.97	11.51	13.43	18 $n_{\sigma}(\text{Cl})$
15.08	14.64	15.34	12.28	14.20	17 π_1

^[a] Berechnung des ersten vertikalen IP s: Energiedifferenz zwischen dem Molekül ($E = -893.851912$ au) und dem Radikalkation ($E = -893.540035$ au) bei gleicher Geometrie. Höhere IP s: $IP_i = -\varepsilon_i + 1.92$ eV.

8.1.9 2-Amino-4-methoxy-6-methylpyrimidin (**19**)

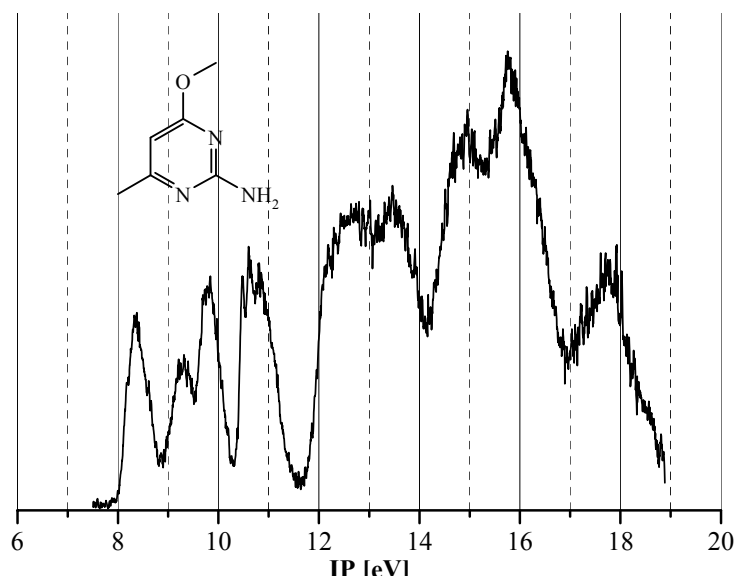


Abb. 8.11: PE-Spektrum von 2-Amino-4-methoxy-6-methylpyrimidin (**19**)

Im niederenergetischen Ausschnitt des PE-Spektrums bis 11.5 eV (Abbildung 8.11) befinden sich die Banden, die zu Ionisationen aus den n_N -Orbitalen, zwei π -Orbitalen, dem $n(NH_2)$ - und dem $n_O(O)$ -Orbital gehören. Die Ionisationspotentiale, Orbitalenergien und Zuordnungen werden in Tabelle 8.8 angegeben.

Im Gegensatz zur B3LYP-Rechnung ergeben PM3 und AM1 eine umgekehrte Lage für die $n_\pi(O)$ - und $n_\sigma(O)$ -Orbitale, sowie die PM3-Rechnung für das n_N^- - und das π_2 -Orbital. Größere Abweichungen in der Differenz zwischen berechneten und gemessenen Energien treten bei beiden semiempirischen Methoden für das $n_\sigma(O)$ -Orbital (PM3: 1.9 eV, AM1: 1.8 eV) und nach AM1 bei den Orbitalen n_N^- (1.08 eV), n_N^+ (1.16 eV) auf. Der höchste Wert für die Abweichung nach B3LYP beträgt 0.6 eV.

Die Punktgruppe für **19** berechnet sich nach allen drei verwendeten Methoden zu C_1 . Die Aminogruppe liegt pyramidal vor und es gibt keine Spiegelebene in diesem Molekül.

Im Vergleich zu **11** werden das n_N^- -Orbital (0.37 eV) und das π_3 -Orbital (2.06 eV) für die Verbindung **19** bei niedrigerer Energie ermittelt. Bezogen auf **13** wird das HOMO um 0.48 eV und das HOMO-1 um 0.11 eV stabilisiert.

Tab. 8.8: Ionisationspotentiale IP (eV) / Feinstruktur ν (cm^{-1}), Orbitalenergien ε (eV) und Zuordnung für 2-Amino-4-methoxy-6-methylpyrimidin (**19**), Punktgruppe C_1 .

IP / ν	$-\varepsilon_{\text{PM3}}$	$-\varepsilon_{\text{AM1}}$	$-\varepsilon_{\text{B3LYP}}$	$IP_{\text{B3LYP}}^{[a]}$	Zuordnung
8.36	9.00	9.05	6.21	8.16	27 π_3
9.33	10.29	10.41	7.04	8.99	26 n_{N}^-
9.82	10.21	10.53	7.57	9.52	25 π_2
10.63 / 1350	10.91	11.28	8.34	10.29	24 $n(\text{NH}_2)$
10.83	11.38	11.99	8.60	10.55	23 n_{N}^+
11.1 sh	13.00	12.86	9.74	11.69	22 $n_{\sigma}(\text{O})$
12.3	12.46	12.60	9.92	11.87	21 $n_{\pi}(\text{O})$
12.8	13.21	13.21	10.53	12.48	20 σ
13.50	13.66	13.81	11.17	13.12	19 $\pi(\text{CH}_3)^-$

^[a] Berechnung des ersten vertikalen IP s: Energiedifferenz zwischen dem Molekül ($E = -473.576821$ au) und dem Radikalkation ($E = -473.277425$ au) bei gleicher Geometrie. Höhere IP s: $IP_i = -\varepsilon_i + 1.95$ eV.

8.1.10 2-Amino-4,6-dimethoxypyrimidin (**20**)

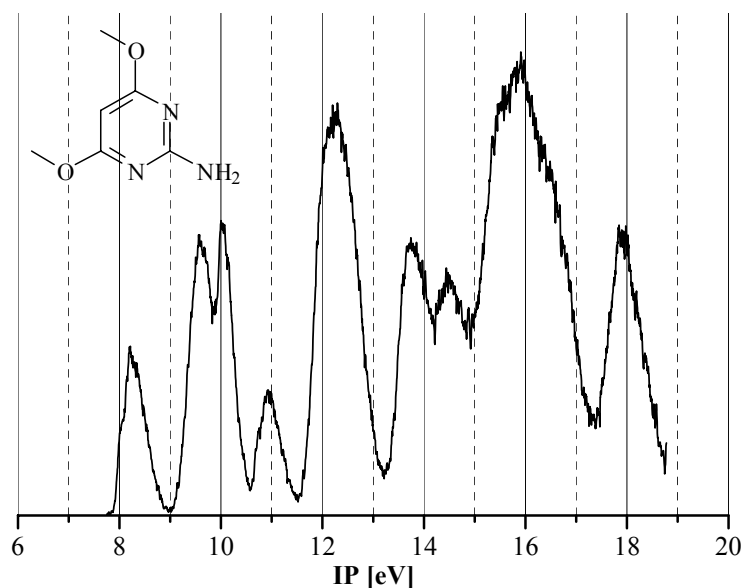


Abb. 8.12: PE-Spektrum von 2-Amino-4,6-dimethoxypyrimidin (**20**)

Unter den ersten vier Banden bis 11.5 eV im PE-Spektrum (Abbildung 8.12) liegen die Ionisationen aus den n_N -Orbitalen, zwei π -Orbitalen und einem aus $n_{\pi(O)^+}$ und $n(NH_2)$ kombinierten Orbital. Dabei fallen zwei Ionisationen unter die zweite Bande. In Tabelle 8.9 sind die Ionisationspotentiale, Orbitalenergien und Zuordnungen zusammengestellt.

Die Orbitale n_N^- , π_2 , $n(NH_2)$ und $n_{\pi(O)^-}$ werden nach PM3 und AM1 in vertauschter Reihenfolge gegenüber B3LYP wiedergegeben. Alle nach der PM3-Methode erhaltenen Werte liegen innerhalb von ± 1 eV, die nach AM1 berechneten Energien des n_N^+ - und des ersten σ -Orbitals weisen mit 1.05 eV bzw. 1.04 eV größere Abweichungen auf. Die nach B3LYP berechneten Werte liegen ebenfalls innerhalb von ± 1 eV.

Für **20** wird nach den semiempirischen Methoden PM3 und AM1 die Punktgruppe C_s berechnet. Die Aminogruppe liegt pyramidal vor und es gibt nur eine zur Molekülebene senkrecht stehende Spiegelebene, die den aromatischen Ring zwischen den Heteroatomen teilt und durch die Bindung zum Aminosubstituenten verläuft. Bei der B3LYP-Rechnung dagegen geht diese Symmetrie verloren und es wird nur C_1 erhalten. Die Abweichung zur Molekülsymmetrie ist aber so gering, dass die Punktgruppe C_s angenommen wird.

Das n_N^- -Orbital und das π_3 -Orbital von **20** sind im Vergleich zu **11** um 0.15 eV bzw. um 2.15 eV instabiler. Im Vergleich zu **13** liegt das HOMO von **20** um 0.57 eV niedriger, das HOMO-1 aber um 0.18 eV höher.

Tab. 8.9: Ionisationspotentiale IP (eV) / Feinstruktur ν (cm^{-1}), Orbitalenergien ε (eV) und Zuordnung (Orbitalsymmetrien) für 2-Amino-4,6-dimethoxy-pyrimidin (**20**), Punktgruppe C_s .

IP / ν	$-\varepsilon_{\text{PM3}}$	$-\varepsilon_{\text{AM1}}$	$-\varepsilon_{\text{B3LYP}}$	$IP_{\text{B3LYP}}^{[a]}$	Zuordnung	
8.27 / 1700	9.04	9.21	6.32	8.27	π_3	(17a')
9.62	10.22	10.42	7.13	9.08	n_N^-	(13a'')
	9.98	10.29	7.23	9.18	π_2	(12a'')
10.05	10.66	11.01	7.80	9.75	$n_{\pi}(\text{O})^+$	(16a')
10.97	11.26	12.02	8.55	10.50	n_N^+	(15a')
12.2	13.19	13.01	9.46	11.41	$n_{\sigma}(\text{O})^-$	(11a'')
12.29	12.45	12.70	9.87	11.82	$n(\text{NH}_2)$	(14a')
12.5	13.42	13.31	10.08	12.03	$n_{\sigma}(\text{O})^+$	(13a')
12.7	12.82	12.89	10.21	12.16	$n_{\pi}(\text{O})^-$	(10a'')
13.84	14.29	14.77	11.84	13.79	$\pi(\text{CH}_3)^-$	(12a')
14.60	14.86	15.64	12.06	14.01	σ	(11a')

^[a] Berechnung des ersten vertikalen IP s: Energiedifferenz zwischen dem Molekül ($E = -548.782611$ au) und dem Radikalkation ($E = -548.479044$ au) bei gleicher Geometrie. Höhere IP s: $IP_i = -\varepsilon_i + 1.95$ eV.

8.1.11 2-Amino-4-hydroxy-6-methylpyrimidin (**21**)

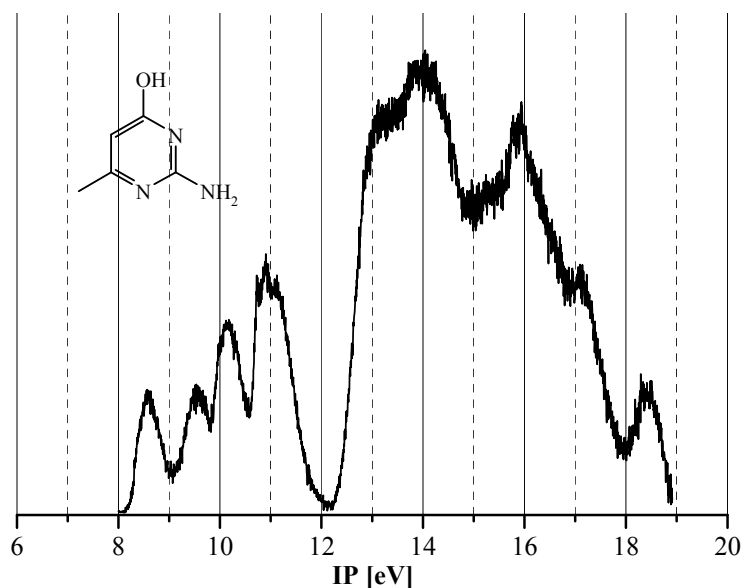


Abb. 8.13: PE-Spektrum von 2-Amino-4-hydroxy-6-methylpyrimidin (**21**)

Im Bereich bis 12 eV des PE-Spektrums (Abbildung 8.13) sind die Ionisationsbanden der n_N -Orbitale, zweier π -Orbitale und des $n(NH_2)$ -Orbitals zu erkennen. Die Ionisationspotentiale, Orbitalenergien und Zuordnungen sind in Tabelle 8.10 zusammengefasst.

Die Reihenfolge der Orbitale $n_\pi(O)$ und $n_\sigma(O)$ werden nach PM3 und AM1 gegenüber B3LYP vertauscht berechnet. Für die semiempirischen Methoden werden größere Abweichungen von den Ionisationspotentialen für n_N^+ (AM1: 1.02 eV) und $n_\sigma(O)$ (PM3: 1.31 eV, AM1: 2.10 eV) ermittelt. Die größte Abweichung nach B3LYP beträgt 0.35 eV für das Gebiet bis 11.2 eV, in dem die relevanten π - und n_N -Orbitale liegen.

Für das Molekül **21** wird nach allen drei verwendeten Rechenmethoden die Punktgruppe C_1 berechnet.

Verglichen mit **11** liegen das n_N^- -Orbital und das π_3 -Orbital von **21** um 0.15 eV und 1.84 eV niedriger. Gegenüber **13** ist das höchste besetzte Orbital von **21** um 0.26 eV weniger stabil, das HOMO-1 um 0.11 eV stabilisiert.

Tab. 8.10: Ionisationspotentiale IP (eV) / Feinstruktur ν (cm^{-1}), Orbitalenergien ε (eV) und Zuordnung für 2-Amino-4-hydroxy-6-methylpyrimidin (**21**), Punktgruppe C_1 .

IP / ν	$-\varepsilon_{\text{PM3}}$	$-\varepsilon_{\text{AM1}}$	$-\varepsilon_{\text{B3LYP}}$	$IP_{\text{B3LYP}}^{[a]}$	Zuordnung
8.58	9.06	9.14	6.38	8.40	24 π_3
9.55	10.31	10.52	7.19	9.21	23 n_{N}^-
10.15 / 1200	10.39	10.72	7.79	9.81	22 π_2
10.90 / 1350	11.01	11.43	8.53	10.55	21 $n(\text{NH}_2) + n_{\pi}(\text{O})$
11.13	11.52	12.15	8.82	10.84	20 n_{N}^+
12.8	14.11	14.90	10.57	12.59	19 $n_{\sigma}(\text{O})$
13.1	13.32	13.68	10.74	12.76	18 $n(\text{NH}_2) - n_{\pi}(\text{O})$
14.1	14.50	14.55	11.54	13.56	16 $n_{\pi}(\text{O})$
15.92	15.55	16.02	12.56	14.58	14 π_1

^[a] Berechnung des ersten vertikalen IP s: Energiedifferenz zwischen dem Molekül ($E = -434.273506$ au) und dem Radikalkation ($E = -433.965277$ au) bei gleicher Geometrie. Höhere IP s: $IP_i = -\varepsilon_i + 2.02$ eV.

8.1.12 2,4-Bis(dimethylamino)-6-methylpyrimidin (**22**)

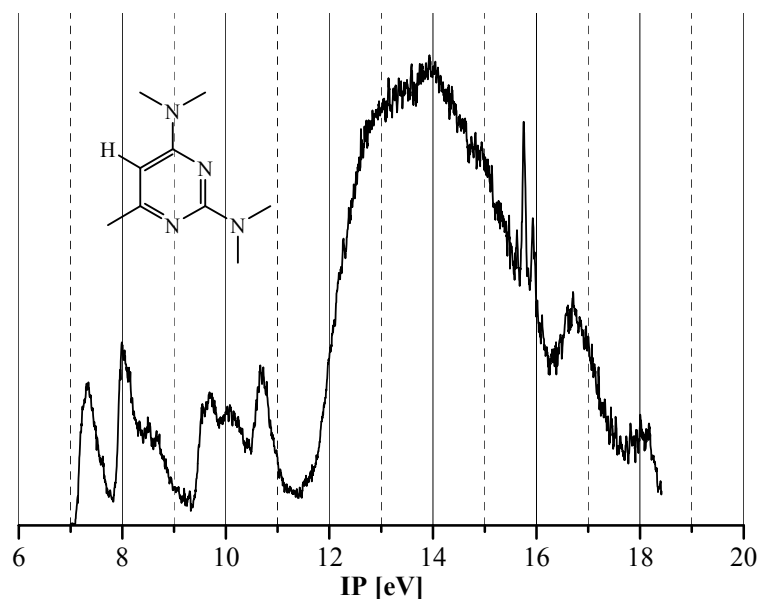


Abb. 8.14: PE-Spektrum von 2,4-Bis(dimethylamino)-6-methylpyrimidin (**22**)

Alle im PE-Spektrum (Abbildung 8.14) bis 11 eV auftretenden Banden können Molekülorbitalen zugeordnet werden. Die Ionisationspotentiale, Orbitalenergien und Zuordnungen sind in Tabelle 8.11 angegeben.

Die AM1-Methode ergibt keine symmetrische und antisymmetrische Kombination der beiden n-Orbitale an den Stickstoffatomen der Aminosubstituenten, sondern berechnet für jedes dieser Atome den größten Koeffizienten jeweils einzeln, aber energetisch aufeinander folgend. Dagegen werden sowohl nach der PM3-Methode als auch nach der B3LYP-Rechnung eine symmetrische und antisymmetrische Kombination der beiden n-Orbitale berechnet, und die Orbitalsequenzen stimmen in diesen beiden Methoden überein.

Es treten größere Abweichungen von den Ionisationspotentialen zu den Orbitalenergien nach den semiempirischen Methoden für folgende Orbitale auf: π_3 (PM3: 1.15 eV), n_N^- (PM3: 1.37 eV, AM1: 1.80 eV), π_2 (AM1: 1.57 eV) und n_N^+ (AM1: 1.64 eV). Die größte Abweichung nach B3LYP hat einen Wert von 0.44 eV.

Nach allen drei verwendeten Rechenmethoden erhält die Verbindung **22** die Punktgruppe C_1 . Das n_N^- -Orbital liegt gegenüber **11** um 1.14 eV, das π_3 -Orbital um 3.09 eV niedriger. Auch das n_N^+ - und das π_2 -Orbital wird um 1.14 und 1.67 eV destabilisiert.

Tab. 8.11: Ionisationspotentiale IP (eV), Orbitalenergien ε (eV) und Zuordnung für 2,4-Bis(dimethylamino)-6-methylpyrimidin (**22**), Punktgruppe C_1 .

IP	$-\varepsilon_{PM3}$	$-\varepsilon_{AM1}$	$-\varepsilon_{B3LYP}$	$IP_{B3LYP}^{[a]}$	Zuordnung
7.33	8.48	8.91	5.45	7.12	36 π_3
8.00	8.99	10.16 ^[b]	6.08	7.75	35 $n(N(CH_3)_2)^+$
8.56	9.93	10.36	6.45	8.12	34 n_N^-
9.71	10.46	11.28	7.69	9.36	33 π_2
10.08	10.95	11.72	8.01	9.68	32 n_N^+
10.69	11.28	9.37 ^[c]	8.73	10.40	31 $n(N(CH_3)_2)^-$

^[a] Berechnung des ersten vertikalen IP s: Energiedifferenz zwischen dem Molekül ($E = -571.635289$ au) und dem Radikalkation ($E = -571.373705$ au) bei gleicher Geometrie. Höhere IP s: $IP_i = -\varepsilon_i + 1.67$ eV.

^[b] Der größte Koeffizient befindet sich an dem Stickstoffatom, das in *o*-Position zum Wasserstoffatom am Pyrimidinring steht. Es wird keine Kombination der n-Orbitale berechnet.

^[c] Der größte Koeffizient befindet sich am Stickstoffatom, das sich zwischen den Pyrimidin-Stickstoffatomen befindet, aber in der Ringebeine liegt. Es wird keine Kombination der n-Orbitale berechnet.

8.1.13 2,4-Bis(dimethylamino)-5,6-dimethylpyrimidin (**23**)

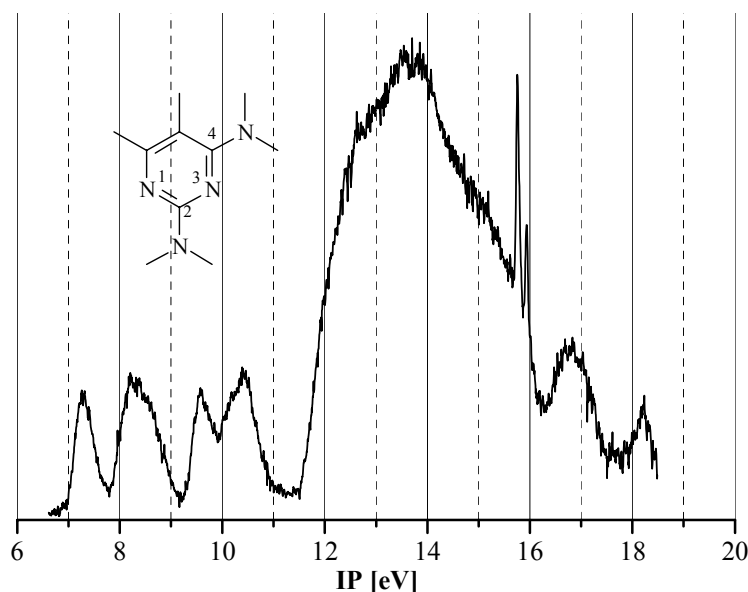


Abb. 8.15: PE-Spektrum von 2,4-Bis(dimethylamino)-5,6-dimethylpyrimidin (**23**)

Das PE-Spektrum (Abbildung 8.15) zeigt vier Banden bis 11 eV, die, wie in Tabelle 8.12 angegeben, den Ionisationen aus Orbitalen zugeordnet werden können. Dabei fallen zwei Ionisationen unter die zweite Bande. Eine Ionisation ist als Schulter zu erkennen.

Für die beiden n-Orbitale der Aminosubstituenten treten zwei einzelne Orbitale auf, die mit $n(N^1(CH_3)_2)$ und $n(N^2(CH_3)_2)$ bezeichnet werden. Dabei benennt das $n(N^1(CH_3)_2)$ -Orbital dasjenige des Substituenten in Position 2 und das $n(N^2(CH_3)_2)$ -Orbital das in Position 4.

Im Gegensatz zur B3LYP-Methode werden bei PM3 und AM1 zwei Orbitalsequenzen vertauscht berechnet. Bis auf zwei Orbitale zeigen alle anderen Orbitale nach den semiempirischen Methoden Abweichungen von den Ionisationspotentialen, die außerhalb des Fehlerbereiches von ± 1 eV liegen. Diese betragen für die Orbitale π_3 : 2.63 eV (PM3), 2.32 eV (AM1); $n(N^2(CH_3)_2)$: 1.17 eV (PM3), 1.46 eV (AM1); n_N^- : 1.7 eV (PM3), 1.9 eV (AM1) und n_N^+ : 1.1 eV (PM3), 1.8 eV (AM1). Die größte Abweichung nach B3LYP beträgt 0.50 eV.

Nach den semiempirischen Methoden PM3 und AM1 wird für **23** die Punktgruppe C_s berechnet, während nach der B3LYP-Rechnung diese Symmetrie verlorengeht und C_1 erhalten wird. Die Abweichung ist aber größer als in allen vorangegangenen Beispielen. Während in den nach PM3 und AM1 erhaltenen Geometrien eine in der Molekülebene

liegende Spiegelebene gefunden wird, sind die Substituenten in der nach B3LYP erhaltenen Geometrie, und hier besonders stark die beiden Dimethylamino-Gruppen, gegeneinander verdreht und es wird keine Spiegelebene mehr gefunden. Zudem geben auch die Resultate aus beiden semiempirischen Methoden keine Orbitalsymmetrien wieder, sodass die Punktgruppe C_1 angenommen wird.

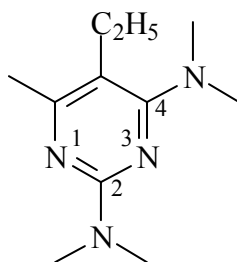
Im Vergleich **11** wird das n_N^- -Orbital um 1.10 eV und das π_3 -Orbital um 3.12 eV niedriger ermittelt. Die Orbitalsequenz für n_N^+ und π_2 wird in Bezug auf Verbindung **22** vertauscht und entspricht wieder derjenigen in **11**. Die zugehörigen Werte zeigen eine Destabilisierung von 1.02 und 0.95 eV.

Tab. 8.12: Ionisationspotentiale IP (eV), Orbitalenergien ε (eV) und Zuordnung für 2,4-Bis(dimethylamino)-5,6-dimethylpyrimidin (**23**), Punktgruppe C_1 .

IP	$-\varepsilon_{PM3}$	$-\varepsilon_{AM1}$	$-\varepsilon_{B3LYP}$	$IP_{B3LYP}^{[a]}$	Zuordnung
7.30	9.93	9.62	5.40	7.03	π_3
8.30	9.47	9.76	6.19	7.82	$n(N^2(CH_3)_2)$
8.6	10.30	10.46	6.47	8.10	n_N^-
9.58	9.13	9.37	7.66	9.29	$n(N^1(CH_3)_2)$
10.2 sh	11.29	11.96	8.16	9.79	n_N^+
10.43	10.69	10.91	8.41	10.04	π_2

^[a] Berechnung des ersten vertikalen IP s: Energiedifferenz zwischen dem Molekül ($E = -610.942471$ au) und dem Radikalkation ($E = -610.684498$ au) bei gleicher Geometrie. Höhere IP s: $IP_i = -\varepsilon_i + 1.63$ eV.

8.1.14 2,4-Bis(dimethylamino)-5-ethyl-6-methylpyrimidin (**24**)



Von Verbindung **24** konnte aus messtechnischen Gründen kein PE-Spektrum aufgenommen werden. Daher sind nur die berechneten Orbitalenergien und die Zuordnungen in Tabelle 8.13 wiedergegeben.

Die n-Orbitale an den Stickstoffstoffatomen der Substituenten erhalten die Benennung $n(N^1(CH_3)_2)$ für den Substituenten in Position 2 und $n(N^2(CH_3)_2)$ für denjenigen in Position 4. Nach den Methoden PM3 und AM1 ergibt sich eine vertauschte Orbitalreihenfolge verglichen mit der B3LYP-Rechnung.

Für die Orbitale n_N^+ und n_N^- werden Stabilisierungen von 1.09 bzw. 0.73 eV (Ionisationspotentiale nach B3LYP) berechnet, für das π_3 - und das π_2 -Orbital werden um 3.27 bzw. 1.92 eV niedrigere Werte erhalten.

Die Punktgruppe für **24** berechnet sich nach allen drei verwendeten Methoden zu C_1 .

Tab. 8.13: Ionisationspotentiale IP (eV), Orbitalenergien ε (eV) und Zuordnung für 2,4-Bis(dimethylamino)-5-ethyl-6-methylpyrimidin (**24**), Punktgruppe C_1 .

$-\varepsilon_{PM3}$	$-\varepsilon_{AM1}$	$-\varepsilon_{B3LYP}$	$IP_{B3LYP}^{[a]}$	Zuordnung
10.01	9.63	5.14	6.75	42 π_3
9.45	9.78	5.93	7.54	41 $n(N^2(CH_3)_2)$
10.29	10.64	6.16	7.77	40 n_N^-
10.70	10.94	7.40	9.01	39 π_2
11.26	11.68	7.87	9.48	38 n_N^+
9.13	9.36	10.30	11.91	37 $n(N^1(CH_3)_2)$

^[a] Berechnung des ersten vertikalen IP s: Energiedifferenz zwischen dem Molekül ($E = -650.252889$ au) und dem Radikalkation ($E = -650.005145$ au) bei gleicher Geometrie. Höhere IP s: $IP_i = -\varepsilon_i + 1.61$ eV.

8.1.15 2,4-Bis(dimethylamino)-5-isopropyl-6-methylpyrimidin (**25**)

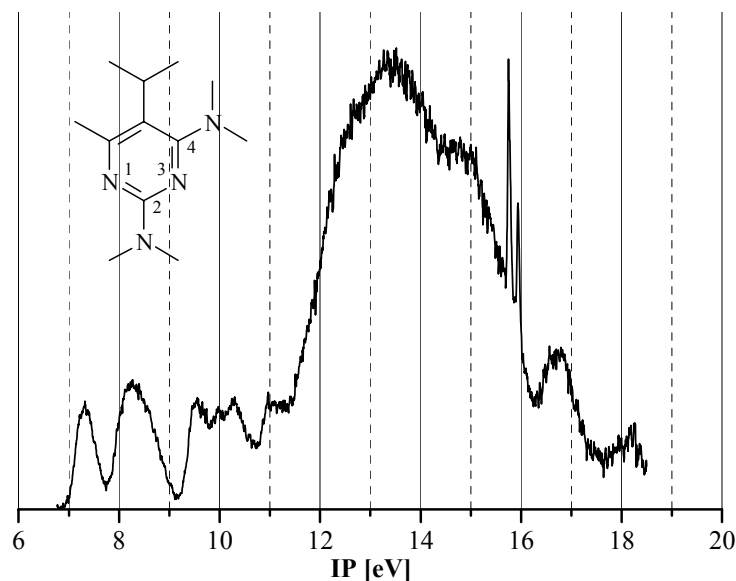


Abb. 8.16: PE-Spektrum von 2,4-Bis(dimethylamino)-5-isopropyl-6-methylpyrimidin (**25**)

In Tabelle 8.14 sind die Ionisationspotentiale, Orbitalenergien und Zuordnungen für **25** zusammengestellt. Unter der zweiten und der vierten Bande im PE-Spektrum (Abbildung 8.16) liegen jeweils zwei Ionisationen.

Die n-Orbitale an den Stickstoffatomen der Substituenten erhalten wieder die Benennung $n(N^1(CH_3)_2)$ für den Substituenten in Position 2 und $n(N^2(CH_3)_2)$ für den in Position 4.

Für beide semiempirischen Methoden werden das π_2 - und das n_N^+ -Orbital gegenüber der B3LYP-Methode vertauscht berechnet, und es gibt größere Abweichungen von den Ionisationspotentialen nach den semiempirischen Methoden für die im folgenden aufgeführten Orbitale: π_3 (PM3: 1.28 eV, AM1: 1.30 eV), $n(N^1(CH_3)_2)$ (AM1: 1.17 eV), n_N^- (PM3: 1.4 eV, AM1: 1.6 eV), $n(N^2(CH_3)_2)$ (PM3: 1.26 eV) und n_N^+ (PM3: 1.2 eV, AM1: 1.7 eV). Die größte Abweichung nach B3LYP hat einen Wert von 0.56 eV.

Für das Molekül **25** wird nach allen drei verwendeten Rechenmethoden die Punktgruppe C_1 berechnet.

Wie auch bei **24** beobachtet, ist nur das π_3 - und das n_N^- -Orbital gegenüber **11** vertauscht. Die Destabilisierung des n_N^- -Orbitals bei **25** beträgt 1.10 eV, die des π_3 -Orbitals 3.12 eV. Die Orbitale n_N^+ und π_2 werden um 1.02 und 0.95 eV niedriger ermittelt.

Tab. 8.14: Ionisationspotentiale IP (eV), Orbitalenergien ε (eV) und Zuordnung für 2,4-Bis(dimethylamino)-5-isopropyl-6-methylpyrimidin (**25**), Punktgruppe C_1 .

IP	$-\varepsilon_{PM3}$	$-\varepsilon_{AM1}$	$-\varepsilon_{B3LYP}$	$IP_{B3LYP}^{[a]}$	Zuordnung
7.32	8.60	8.62	5.44	7.01	45 π_3
8.30	9.16	9.47	6.18	7.75	44 $n(N^2(CH_3)_2)$
8.6 (sh)	9.99	10.04	6.47	8.04	43 n_N^-
9.59	10.85	10.39	7.63	9.20	42 $n(N^1(CH_3)_2)$
10.0	11.15	11.66	8.07	9.64	41 n_N^+
10.30	10.41	10.84	8.31	9.88	40 π_2
11.1	12.22	11.98	9.39	10.96	39 σ

^[a] Berechnung des ersten vertikalen IP s: Energiedifferenz zwischen dem Molekül ($E = -689.561979$ au) und dem Radikalkation ($E = -689.304440$ au) bei gleicher Geometrie. Höhere IP s: $IP_i = -\varepsilon_i + 1.57$ eV.

8.2 Korrelationsanalyse von Substituenteneffekten

In einer Reihe substituierter Verbindungen kann die Größe der induzierten Verschiebungen eines Orbitals durch den induktiven Effekt aufgrund der Elektronegativitäten oder durch den Resonanzeffekt, der auf der Wechselwirkung der Orbitale des Substituenten mit den Orbitalen des Stammsystems beruht, hervorgerufen werden.^[21] Der in Abbildung 8.17 ersichtliche Kurvenverlauf zeigt einen vergleichbaren Einfluss der Substituenten auf die relevanten MOs, wobei für die Verbindungen **15-22** auch die Orbitalsequenzen erhalten bleiben. Daher kann angenommen werden, dass der Substituenteneinfluss für diese Gruppe von Molekülen überwiegend auf den induktiven Effekt zurückgeführt werden kann. Zur Bestätigung wurde eine Korrelationsanalyse der Ionisationspotentiale mit Substituentenparametern für Molekülreihen mit jeweils nur einem variierenden Substituenten durchgeführt.

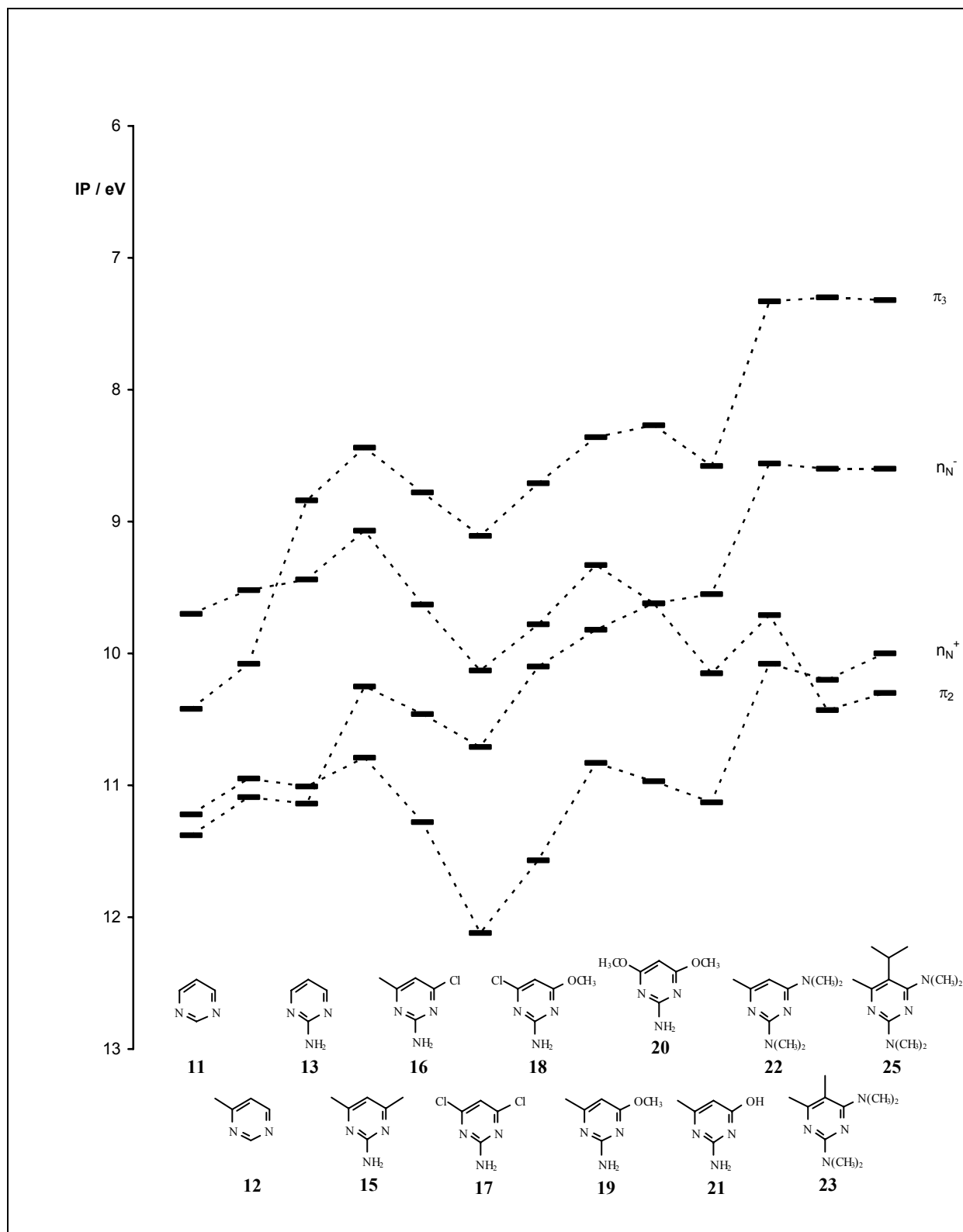


Abb. 8.17: Korrelationsdiagramm der gemessenen Ionisationspotentiale der Pyrimidine 11-13, 15-23 und 25.

In der Vergangenheit wurden solche linearen Korrelationen an aromatischen Verbindungen mit Hammett σ -Parametern gezeigt.^[59-61] Für andere Moleküle, wie z.B. die ein Stickstoffatom enthaltenden Chinuclidine, fanden Taft σ -Werte Anwendung.^[62] Die hier betrachteten Verbindungsreihen werden Analysen mit beiden Parametern unterzogen.

Die Abbildungen 8.18–8.21 geben die Auftragung der Ionisationspotentiale IP für vier Verbindungsreihen, die die Verbindungen **15**, **16**, **19** und **21** (Abbildung 8.18), **16-18** (Abbildung 8.19), **18-20** (Abbildung 8.20) und **22**, **23** und **25** (Abbildung 8.21) enthalten, gegen den Hammett σ -Wert^[63] wieder. Durch die Korrelationskoeffizienten R^2 , die im Bereich von 0.8-0.9 liegen, wird eine relativ gute lineare Korrelation ausgedrückt. Nur für das Orbital π_2 in den Abbildungen 8.18-8.21 (0.3-0.6) sowie für das Orbital π_3 in der Abb. 8.21 (~ 0.3) ist die lineare Korrelation schlechter.

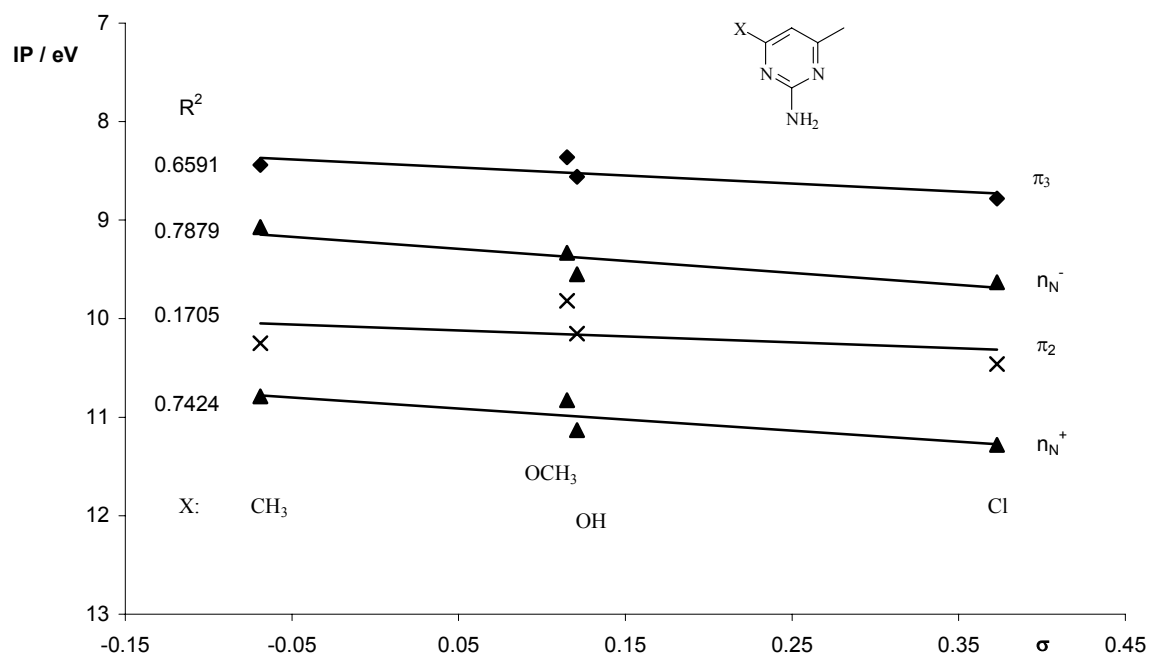


Abb. 8.18: Korrelationsdiagramm der Ionisationspotentiale und der Hammett σ -Werte für die Verbindungen **15**, **19**, **21** und **16**.

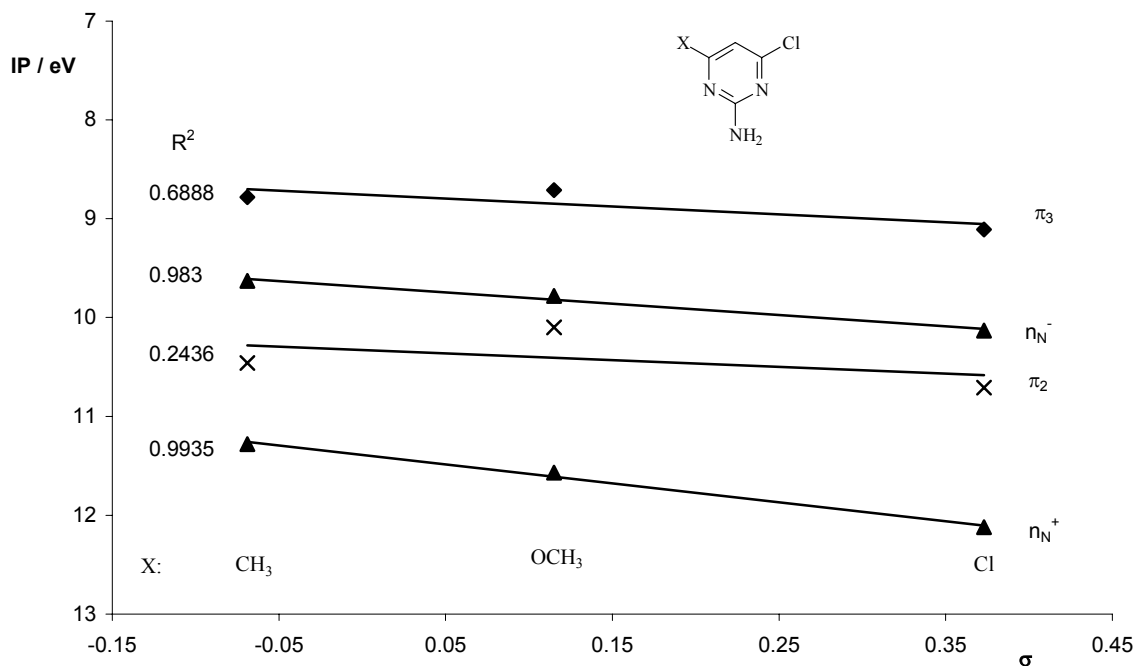


Abb. 8.19: Korrelationsdiagramm der Ionisationspotentiale und der Hammett σ -Werte für die Verbindungen **16**, **18**, **17**.

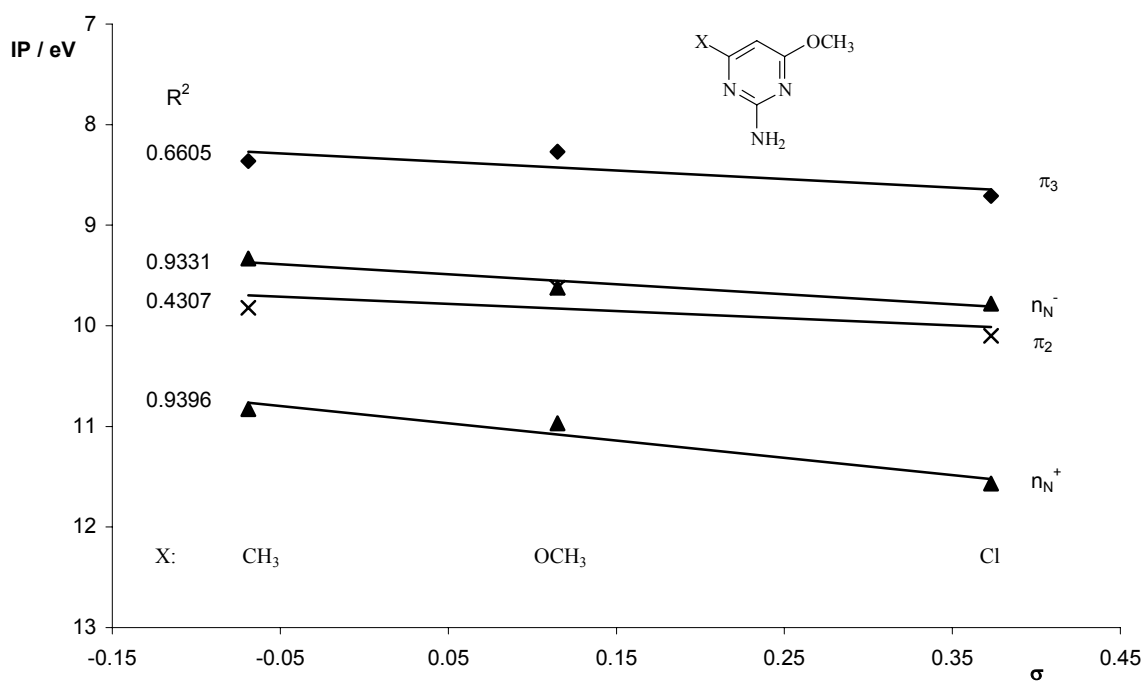


Abb. 8.20: Korrelationsdiagramm der Ionisationspotentiale und der Hammett σ -Werte für die Verbindungen **19**, **20**, **18**.

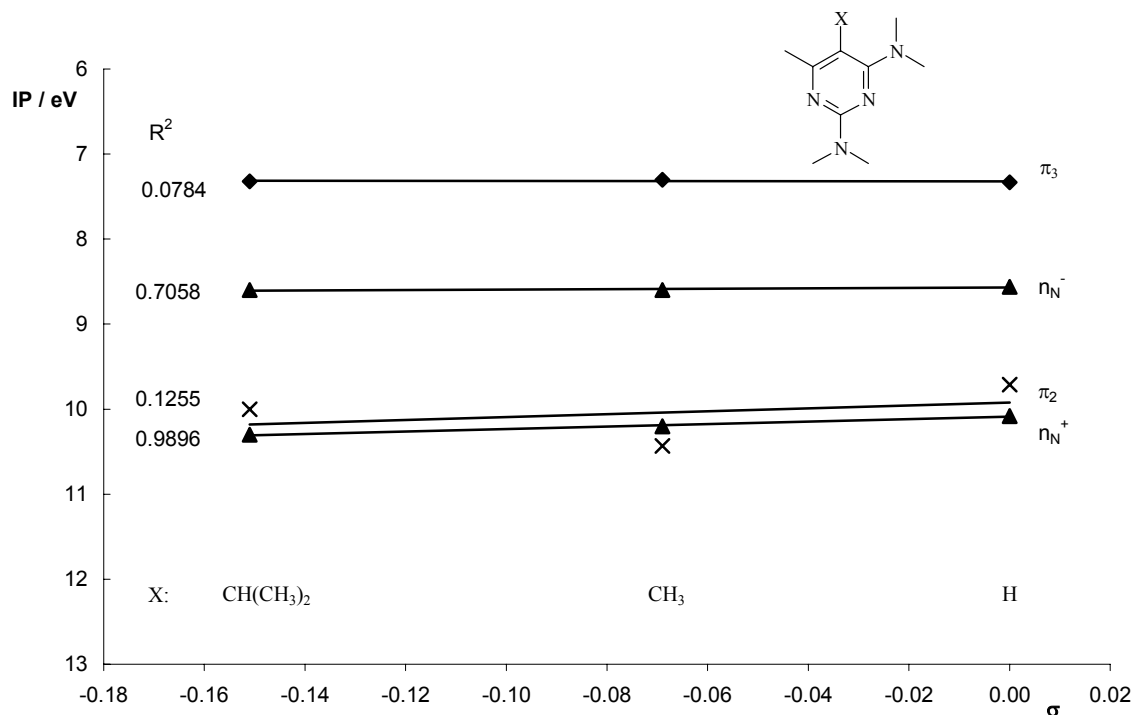


Abb. 8.21: Korrelationsdiagramm der Ionisationspotentiale und der Hammett σ Werte für die Verbindungen **25**, **23**, **22**.

Die in den Abb. 8.22-8.25 gezeigten Auftragungen geben die entsprechenden Korrelationen für die Ionisationspotentiale und die Substituentenkonstanten $F^{[63]}$ wieder. Hier haben die Korrelationskoeffizienten R^2 einen Bereich von 0.8-1.0 für die n-Orbitale mit Ausnahme des n_N^- -Orbitals in Abbildung 8.25 (~ 0.7), für die π -Orbitale treten Werte von ~ 0.1 -0.9 auf, wobei der höchste Wert von ~ 0.9 das π_3 -Orbital in Abbildung 8.23 betrifft. Im Schnitt liegen die Korrelationskoeffizienten hier aber um 0.6.

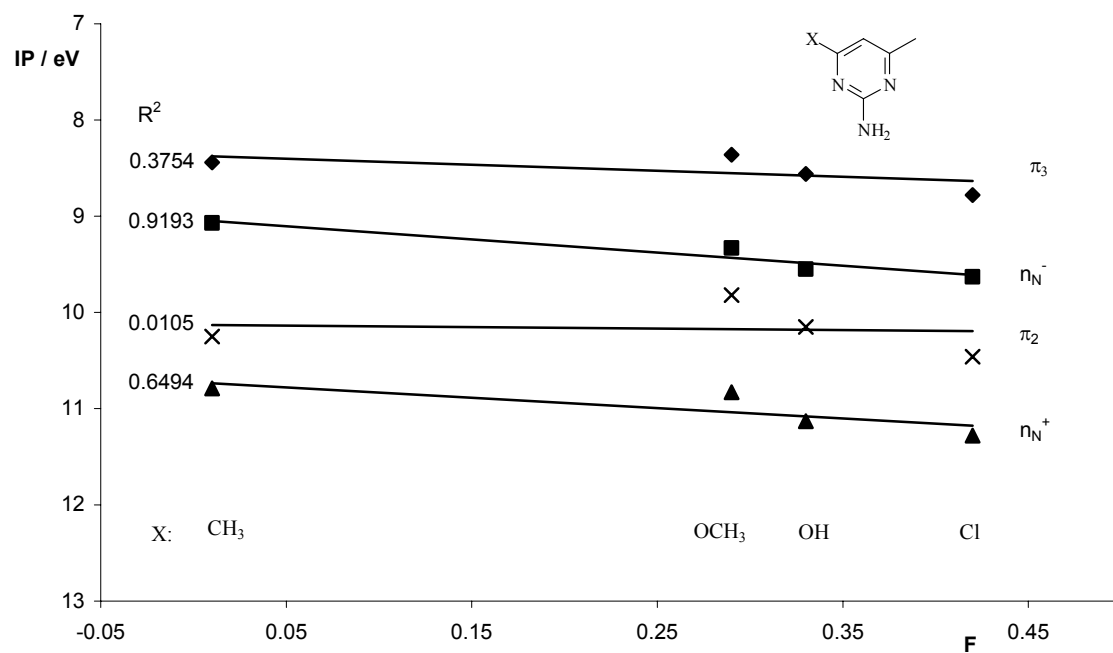


Abb. 8.22: Korrelationsdiagramm der Ionisationspotentiale und der induktiven Substituentenkonstante F für die Verbindungen **15**, **19**, **21** und **16**.

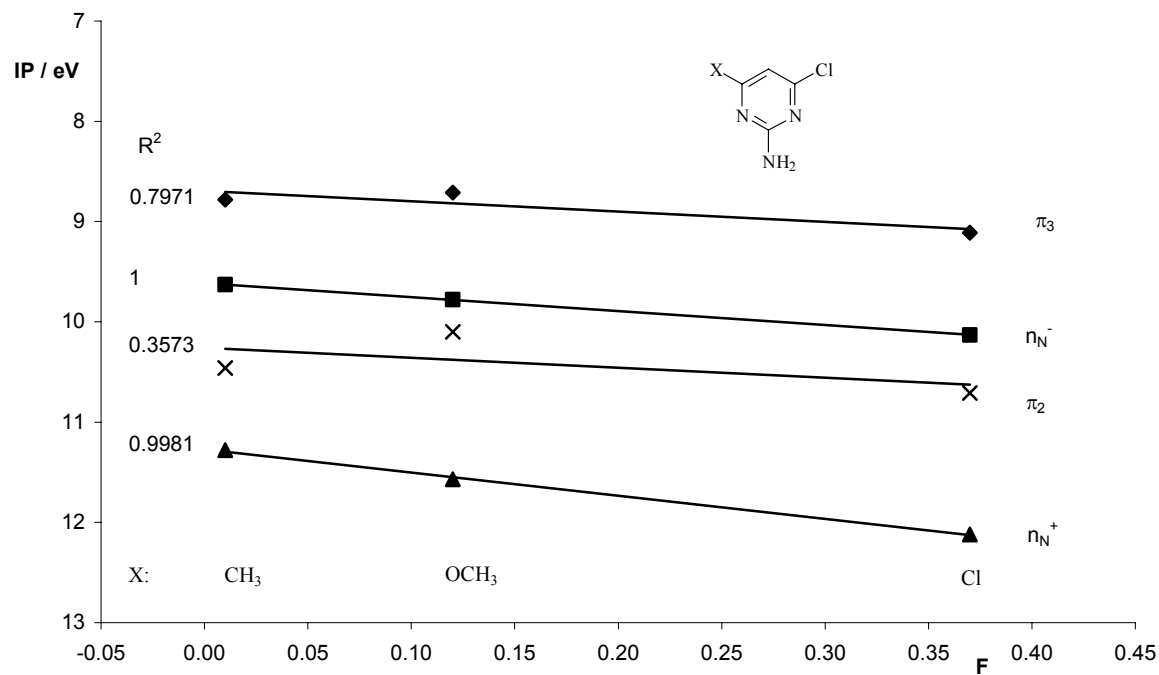


Abb. 8.23: Korrelationsdiagramm der Ionisationspotentiale und der induktiven Substituentenkonstante F für die Verbindungen **16**, **18**, **17**.

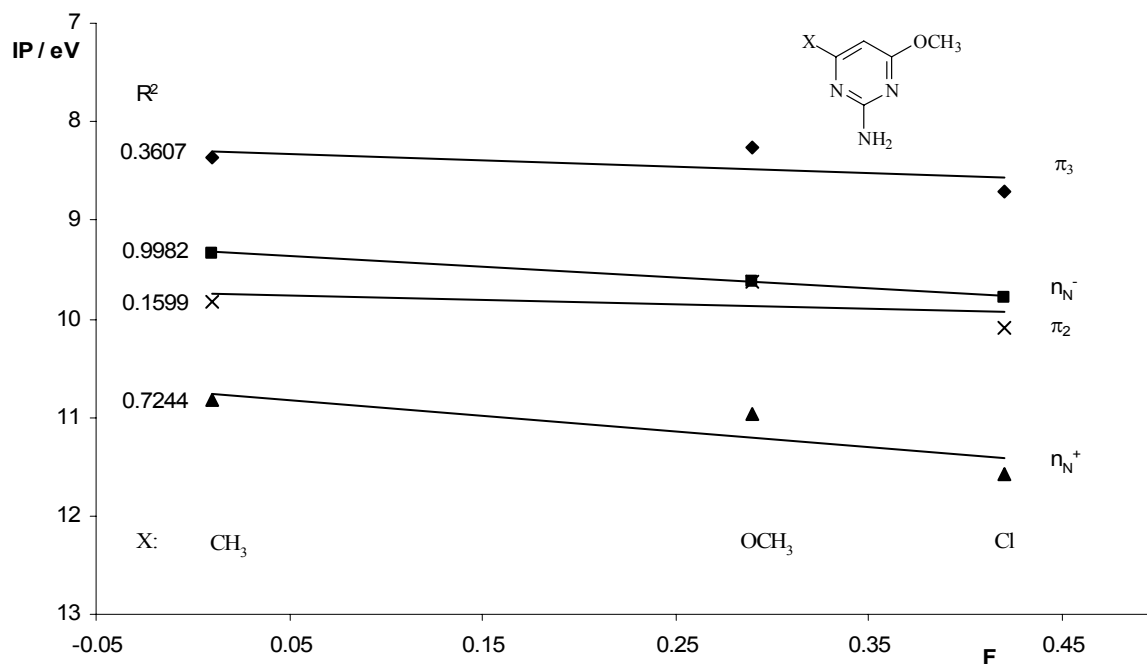


Abb. 8.24: Korrelationsdiagramm der Ionisationspotentiale und der induktiven Substituentenkonstante F für die Verbindungen **19**, **20**, **18**.

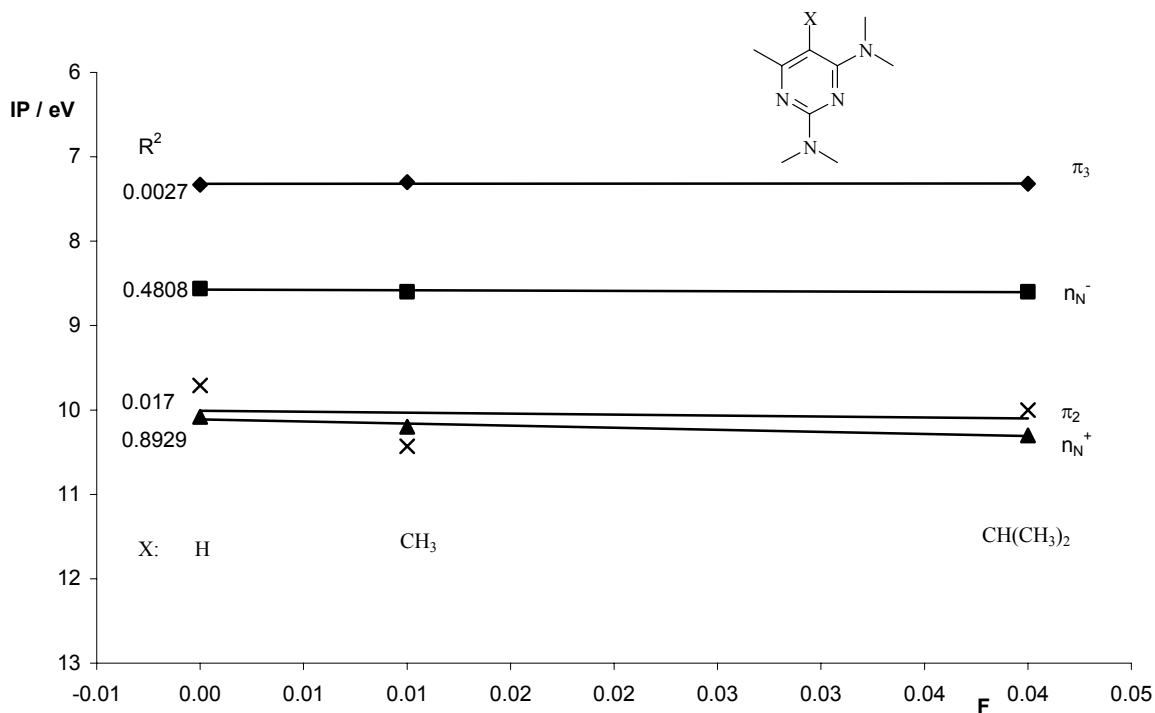


Abb. 8.25: Korrelationsdiagramm der Ionisationspotentiale und der induktiven Substituentenkonstante F für die Verbindungen **22**, **23**, **25**.

Insgesamt zeigen die Hammett σ -Werte eine bessere Korrelation verglichen mit der Auftragung gegen den Substituentenparameter F . F liefert im großen und ganzen relativ gute Ergebnisse für die n -Orbitale, aber nicht für die π -Orbitale. Der Hammett σ -Wert erfasst überwiegend die Konjugation des Stammsystems, auch unter Mitwirkung der Substituenten, und damit hauptsächlich den π -Anteil, wohingegen in den Substituentenparameter F in erster Linie die σ -Orbitale und damit der induktive Effekt eingehen. Daraus kann geschlossen werden, dass die n -Orbitale gut durch den induktiven Anteil beschrieben werden können. Bei den π -Orbitalen dagegen tritt eine größere Beeinflussung durch spezifische direkte Wechselwirkungen mit den MOs des Stammsystems auf.

Für das π_2 -Orbital werden in allen Fällen größere Abweichungen gefunden. Das kann daran liegen, dass das MO des betrachteten Substituenten möglicherweise mit den Orbitalen an den anderen vorhandenen Substituenten des Pyrimidin-Ringes in Wechselwirkung tritt und damit der Einfluss nicht nur auf einen Substituenten zurückgeführt werden kann. Es muss also vielmehr davon ausgegangen werden, dass die Substituentenorbitale mischen und zu einem gemeinsamen Effekt beitragen.

8.3 Diskussion

Zur Überprüfung der Anwendbarkeit der Ergebnisse aus semiempirischen Rechenmethoden (AM1 und PM3) und der B3LYP-Methode auf die Zuordnung der Ionisationsbanden, die den Photoelektronen-Spektren entnommen wurden, wird eine lineare Regression zwischen den berechneten Orbitalenergien ($-\varepsilon$) und den gemessenen Ionisationspotentialen (IP) durchgeführt (Abbildung 8.26). Mit dem nach der B3LYP-Methode mit dem Basissatz 6-31+G* über das korrespondierende Radikalkation berechneten ersten Ionisationspotential des Moleküls und den daraus abgeleiteten weiteren IP s werden die besten Übereinstimmungen mit den experimentellen Ergebnissen gefunden. Das wird durch die Geradengleichungen von $y = 0.969x + 0.0105$ (eV) für die Orbitalenergien und $y = 0.935x - 1.5594$ (eV) für die Ionisationspotentiale sowie den zugehörigen Korrelationskoeffizienten von $R^2 = 0.9832$ (ε) und $R^2 = 0.9845$ (IP) wiedergegeben. Damit zeigt die B3LYP-Methode ihre gute Eignung für die Untersuchung von substituierten stickstoffhaltigen Heterocyclen.

Dagegen ergibt der Vergleich der semiempirischen Rechenmethoden mit wesentlich geringerem Rechenaufwand schlechtere Ergebnisse. Unter ihnen liefert aber die PM3-Methode mit $y = 0.942x + 1.5017$ (eV) und $R^2 = 0.9338$ eine bessere Näherung gegenüber der AM1-Methode mit $y = 0.846x + 2.1121$ (eV) und $R^2 = 0.9051$.

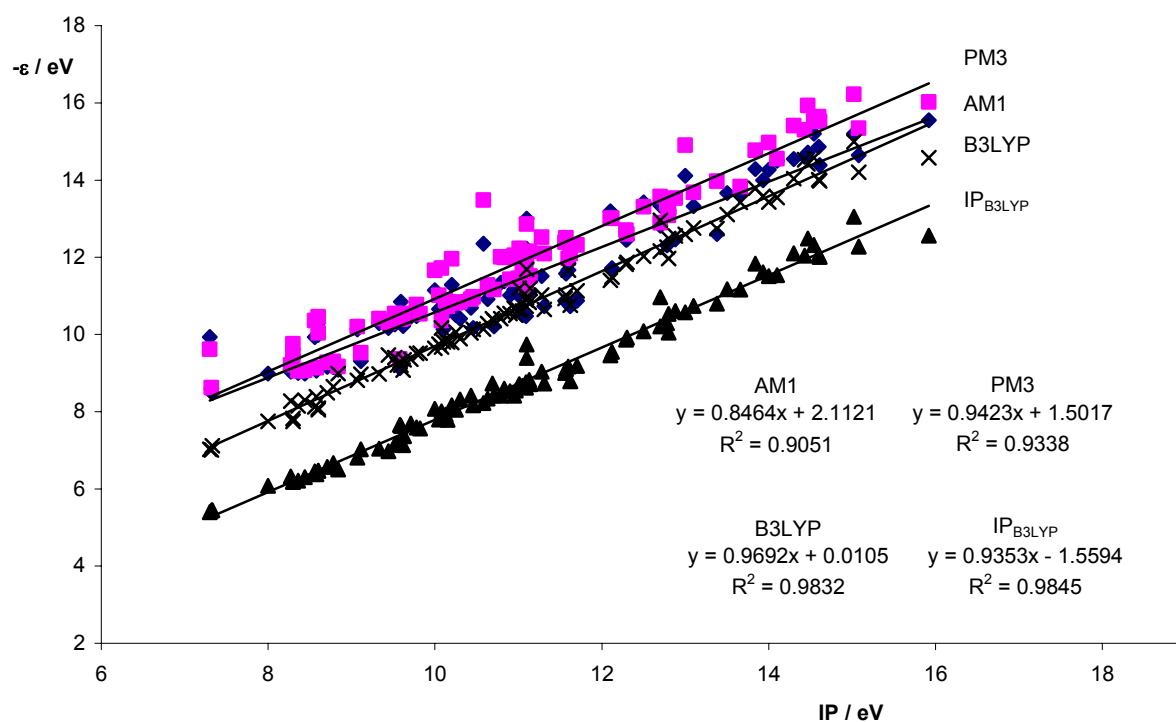


Abb. 8.26: Lineare Regression zwischen den Orbitalenergien $-\varepsilon$ und den gemessenen Ionisationspotentialen IP der n - und π -Orbitale für die Verbindungen **11-13**, **15-23** und **25**.

9 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit war auf der einen Seite geplant, die Ethinyl-substituierten Hetarene und chinoiden Systeme **1-8** im Hinblick auf die durch Wasserstoffbrückenbindungen aufgebaute geometrische Struktur zu untersuchen. Es wurde versucht, diese Verbindungen ausgehend von den Brom- bzw. Chlor-substituierten aromatischen, teilweise Stickstoff enthaltenden Ringen, nach einem Katalysemechanismus mit Bis-(triphenylphosphin)-palladium(II)-dichlorid und Kupferiodid zu synthetisieren. Zum ersten mal wurden aus den eingesetzten Bromverbindungen im Rahmen dieser Arbeit die Ethinyl-substituierten Heteroaromaten **1-3** synthetisiert, von denen aber nur das 2-Ethinylpyrimidin (**1**) kristallin erhalten werden konnte. Die Verbindungen **2** und **3** lagen pulverförmig vor. Die Kristallpackung von **1** wird aus cyclischen Trimeren aufgebaut, wobei jeweils drei der Moleküle durch C(sp)-H...N-Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verknüpft werden. Daneben treten auch C(sp²)-H...N-Wasserstoffbrücken und π - π -Wechselwirkungen auf. Verglichen mit 5-Ethinylpyrimidin, in dem eine durch C(sp)-H...N-Wasserstoffbrückenbindungen aufgebaute gewinkelte Kette vorliegt, die mit den benachbarten Ketten durch C(sp²)-H...N-Wechselwirkungen verknüpft ist und so ein ebenes zweidimensionales Netzwerk bildet, wird bei **1** eine hohe kristallographische Dichte erzielt, wobei die durch die π - π -Wechselwirkungen verbundenen Moleküle so zueinander orientiert sind, dass die Stickstoffatome oberhalb der C-H-Gruppe liegen und umgekehrt.

Um eine Aussage über die Anwendbarkeit der semiempirischen Rechenmethoden AM1 und PM3 sowie der DFT-Methode B3LYP machen zu können, wurde eine lineare Regression zwischen den berechneten und den aus der Röntgenstrukturanalyse erhaltenen Bindungslängen durchgeführt. Die B3LYP-Methode mit dem Basissatz 6-31+G* zeigt mit einer Geradengleichung von $y = 0.8534x + 20.399$ (pm) und einem Korrelationskoeffizienten $R^2 = 0.9883$ das beste Verhältnis zu den experimentellen Werten. Etwas schlechtere Ergebnisse werden aus den semiempirischen Methoden AM1 und PM3 erhalten, die eine gemeinsame Geradengleichung von $y = 0.8981x + 14.949$ (pm) und dem Korrelationskoeffizienten $R^2 = 0.948$ liefern.

Auf der anderen Seite wurde die elektronische Struktur der Ethinyl-substituierten Pyrimidine **1** und **9** aus den He(I)-Photoelektronenspektren unter Zuhilfenahme der semiempirischen Rechenmethoden AM1 und PM3 sowie der DFT-Methode B3LYP mit dem Basissatz 6-31+G* auf der Grundlage des Koopmans-Theorems und mit Hilfe der bekannten Verbindungen **10** und **11** interpretiert.

Um den Substituenteneinfluß auf die elektronische Struktur des Pyrimidin-Ringes zu bestimmen, wurden weiterhin die He(I)-Photoelektronenspektren der Verbindungen **11-25** gemessen und ihre elektronische Struktur auf die gleiche Weise wie oben beschrieben bestimmt.

Durch den Vergleich mit den PE-Spektren der bekannten Verbindungen **10** und **11** sowie der verwandten Verbindungen untereinander und den Ergebnissen aus den B3LYP-Rechnungen, konnten alle relevanten Ionisationspotentiale der Verbindungen **1**, **9**, **12**, **13**, **15-23** und **25** ermittelt und π - oder n_N -Orbitalen zugeordnet werden. Für die Interpretation des PE-Spektrums von **17** wurde zusätzlich das Literaturspektrum des *m*-Dichlorbenzols hinzugezogen.

Der Substituenteneinfluß innerhalb der Moleküle **15-25** kann überwiegend auf den induktiven Effekt zurückgeführt werden. Das wurde einer Korrelationsanalyse der Ionisationspotentiale mit Substituentenparametern für Molekülreihen mit jeweils nur einem variierenden Substituenten entnommen. Diese Korrelationen wurden mit Hammett σ_p -Parametern, wie an aromatischen Verbindungen üblich, und mit Taft σ -Werten, die bereits bei Stickstoffatomen enthaltenden Verbindungen Anwendung fanden, durchgeführt. Insgesamt zeigten die Hammett σ -Werte eine bessere Korrelation verglichen mit der Auftragung gegen den Substituentenparameter F , der aus den Taft σ -Werten stammt. F lieferte im Großen und Ganzen gute Ergebnisse für die n -Orbitale, aber nicht für die π -Orbitale. Das liegt daran, dass der Hammett σ -Wert überwiegend den π -Anteil erfasst, während sich der Substituentenparameter F in erster Linie auf die σ -Orbitale bezieht. Die energetische Variation der n -Orbitale kann also gut durch den induktiven Anteil wiedergegeben werden. Bei den π -Orbitalen dagegen tritt eine größere Beeinflussung durch spezifische direkte Wechselwirkungen mit den MOs des Stammsystems auf.

Für das π_2 -Orbital werden in allen Fällen größere Abweichungen gefunden. Das kann daran liegen, dass direkte Wechselwirkungen von Orbitalen verschiedener Substituenten auftreten und damit der Einfluss nicht auf nur einen Substituenten zurückgeführt werden kann. Es muss also vielmehr davon ausgegangen werden, dass die Substituentenorbitale mischen und zu einem gemeinsamen Effekt beitragen.

Auch hier wurde für eine Aussage über die Anwendbarkeit der Rechenmethoden eine lineare Regression zwischen den Ionisationspotentialen (IP) und den berechneten Orbitalenergien ($-\epsilon$) durchgeführt. Mit dem nach der B3LYP-Methode mit dem Basissatz 6-31+G* berechneten ersten Ionisationspotential des Moleküls über sein korrespondierendes Radikalkation und den daraus abgeleiteten weiteren IP s werden die besten Verhältnisse zu den experimentellen

Ergebnissen gefunden. Das wird durch die Geradengleichungen von $y = 0.969x + 0.0105$ (eV) und $y = 0.935x - 1.5594$ (eV) sowie den Korrelationskoeffizienten von $R^2 = 0.9832$ und $R^2 = 0.9845$ bestätigt. Die semiempirischen Rechenmethoden mit wesentlich geringerem Rechenaufwand ergeben schlechtere Ergebnisse. Unter ihnen liefert aber die PM3-Methode mit $y = 0.942x + 1.5017$ (eV) und $R^2 = 0.9338$ eine bessere Näherung gegenüber der AM1-Methode mit $y = 0.846x + 2.1121$ (eV) und $R^2 = 0.9051$. Damit zeigt die B3LYP-Methode ihre gute Eignung für die Untersuchung von substituierten stickstoffhaltigen Heterocyclen.

10 Experimenteller Teil

10.1 Verwendete Geräte und Methoden

10.1.1 Kernresonanzspektren

Für die Aufnahme der Kernresonanzspektren wurden die Spektrometer XL-200 der Firma Varian mit einer Messfrequenz von 200 MHz (^1H -NMR) bzw. 50.3 MHz (^{13}C -NMR) und DRX-500 der Firma Bruker mit einer Messfrequenz von 500 MHz (^1H -NMR) bzw. 125.8 MHz (^{13}C -NMR) verwendet. Die chemischen Verschiebungen werden auf der δ -Skala in ppm angegeben. Als Bezug dient TMS ($\delta = 0$) bzw. das auf TMS umgerechnete Signal des undeuterten Anteils im Lösungsmittel. Die Multiplizitäten der Signale sind mit s (Singulett), d (Dublett), t (Triplett) und dd (Dublett vom Dublett) aufgeführt. Die Kopplungskonstanten J [Hz] beziehen sich, wenn nicht anders gekennzeichnet, auf vicinale Kopplungen.

10.1.2 Infrarotspektren

Die Infrarotspektren wurden mit einem FTIR-Spektrometer FTS 135 der Firma Bio-Rad aufgenommen. Die Lagen der für die jeweilige Verbindung charakteristischen Absorptionsbanden sind in Wellenzahlen [cm^{-1}] angegeben. Zur Kennzeichnung der angeregten Schwingungsart bzw. der Intensität der Absorption werden die Abkürzungen ν (Streckschwingung), s (stark), m (mittel) und w (schwach) verwendet.

10.1.3 Massenspektren

Die Direkteinlass-Analysen wurden mit einem Massenspektrometer VG Prospec 3000 der Firma Fisons gemessen. Die Ionisation erfolgte durch Elektronenstoß (EI) bei einer Anregungsenergie von 70 eV.

Die GC/MS-Analysen wurden mit einem Quadrupol-Massenspektrometer HP 5971A MSD der Firma Hewlett-Packard durchgeführt, das mit einem Gaschromatographen HP 5890 Serie II der Firma Hewlett-Packard gekoppelt war. Die Arbeitsbedingungen des Chromatographen sind nachfolgend angegeben:

Säulentyp: BPX 5, Säulenlänge: 50 m, Innendurchmesser: 0.15 mm, Filmdicke: 0.4 μm .

Injektortemperatur: Temperaturprogramm: 50°C \rightarrow 250°C, 5°C/sek.

Starttemperatur des Säulenofens: 50°C (10 min konst.), Temperaturanstieg: 5°C/min, Endtemperatur: 300°C.

Angegeben sind die Massenzahlen (m/z) der Fragmente und deren Intensität in Prozent relativ zum Basispeak.

10.1.4 Röntgenstrukturanalyse

Die Bestimmung der Kristalldaten erfolgte mit einem Siemens SMART CCD-Diffraktometer, und für die Datenreduktion wurde das Programm Siemens SAINT V4050 verwendet. Mit dem Programm Siemens SADABS wurde eine Absorptionskorrektur durchgeführt.

10.1.5 Schmelzpunkte

Die Schmelzpunkte wurden mit einem Gerät der Firma ELECTROTHERMAL Typ 9100 bestimmt und sind unkorrigiert angegeben.

10.1.6 Photoelektronenspektroskopie

Die Photoelektronenspektren wurden mit einem Spektrometer UPG 200 der Firma Leybold-Heraeus aufgenommen. Für die Ionisation wurde eine He(I)-Gasentladungslampe im ultravioletten Bereich (21.21 eV) verwendet. Die Spektren wurden mit den Linien des Xenons bei 12.13 bzw. 13.44 eV und des Argons bei 15.76 bzw. 15.94 eV kalibriert. Die Auflösung des Spektrometers beträgt ± 0.03 eV, im Bereich breiter und überlappender Banden ± 0.1 eV. Banden, die nur als Schulter zu erkennen sind, wurden mit sh gekennzeichnet. Die Proben wurden der Ionisationskammer über einen beheizbaren Probeniegel zugeführt.

Folgende Temperaturen wurden bei den Messungen verwendet:

1: 25°C, **9:** 25°C, **10:** 25°C, **11:** 25°C, **12:** 25°C, **13:** 100°C, **15:** 125°C, **16:** 155°C, **17:** 160°C, **18:** 170°C, **19:** 225°C, **20:** 135°C, **21:** 450°C, **22:** 100°C, **23:** 100°C, **25:** 100°C.

10.1.7 Quantenchemische Berechnungen

Die semiempirischen Rechnungen nach den Methoden AM1^[28] und PM3^[29] wurden auf einer Workstation INDY der Firma SILICON GRAPHICS unter dem Betriebssystem IRIX Rel. 5.3 mit dem Programmpaket MOPAC 93^[64] durchgeführt. Die Kraftfeldrechnungen zur Voroptimierung der Geometrien erfolgten mit dem Programmpaket SPARTAN 5.0.^[65] Die HF/DFT-Rechnungen erfolgten auf einer IBM RS 6000 SP unter dem Betriebssystem AIX 4.3 mit dem Programmpaket GAUSSIAN 98.^[66]

10.2 Synthese der Verbindungen

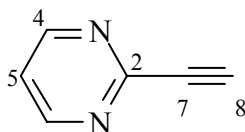
10.2.1 2-Ethynylpyrimidin (1)

In einen 50mL-Schutzgaskolben werden unter Argon 25 mL Diethylamin, 2.8 g (17.6 mmol) 2-Brompyrimidin und 2.1 mL (1.8 g, 21.5 mmol) 2-Methyl-3-buten-2-ol gegeben. Nachdem 1 min gerührt wurde, werden 126 mg (0.179 mmol) Bis-(triphenylphosphin)-palladium(II)-dichlorid und 19.8 g (0.104 mmol) Kupfer(I)iodid zugefügt. Anschließend wird 15.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Diethylamin wird im Rotationsverdampfer bei einer Badtemperatur von 40°C im Vakuum entfernt. Es werden 3 mL VE-Wasser zugesetzt und dann zweimal mit je 40 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, das Trockenmittel abfiltriert und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Danach werden 67 mL Toluol und 560 mg (140 mmol) Natriumhydroxid zugegeben und 1 h am Rückfluss erhitzt. Von der erkalteten Reaktionsmischung werden das Lösungsmittel und das gebildete Aceton im Rotationsverdampfer bei einer Badtemperatur von 40°C im Vakuum entfernt.

Schließlich führt das Entfernen des CDCl_3 aus der für die NMR-Messung angefertigten Probe im Rotationsverdampfer bei einer Badtemperatur von 40°C und das Abkühlen auf Raumtemperatur zur Kristallisation feiner Nadeln, die vom noch vorhandenen flüssigen Edukt abfiltriert und mit Cyclohexan gewaschen werden.

Ausbeute: 66 mg (0.6 mmol) = 3.6% der Theorie.

Schmelzbereich: $95\text{--}96^\circ\text{C}$



$^1\text{H-NMR}$ $\delta = 3.12$ (s, 1 H, H^8),
 (CDCl_3 , 500 MHz): $\delta = 7.27$ (t, $J = 4.9$ Hz, 1 H, H^5),
 $\delta = 8.71$ (d, $J = 4.9$ Hz, 2 H, H^4).

$^{13}\text{C-NMR}$ $\delta = 75.9$ (C^8), 81.8 (C^7), 120.5 (C^5), 152.2 (C^2), 157.3 (C^4).
 (CDCl_3 , 125.8 MHz):

IR: 3257 , s, $\nu(\text{C}\equiv\text{C-H})$; 3077 , s, $\nu(\text{Aryl-H})$; 2122 , s, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$; 1632 , 1567 ,
 1504 , s, $\nu(\text{C}=\text{C}, \text{C}=\text{N})$; 803 , s, drei benachbarte H im Aromaten.

MS: 104 (100) [M^+], 105 (7) [$\text{M}^+\text{+H}$], 77 (11) [$\text{M}^+\text{-HCN}$], 52 (11)
 [$\text{C}_3\text{H}_2\text{N}^+$], 26 (7) [C_2H_2^+].

MS (hochaufgelöst): $m/z = 104.0359$ (ber. für $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2$: 104.0374).

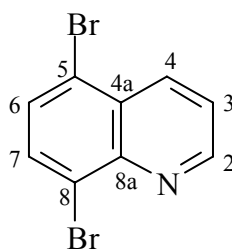
10.2.2 5,8-Diethinylchinolin (2)

10.2.2.1 5,8-Dibromchinolin^[42] (2a)

In einen 250mL-Zweihalskolben werden unter Rühren 60 mL konz. Schwefelsäure, 16.7 g (54 mmol) Silbersulfat und 6.6 mL (7.2 g, 0.056 mol) Chinolin gegeben. Dann werden 5.2 mL (16.2 g, 102 mmol) Brom zugetropft, und nach beendeter Bromzugabe wird noch 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Es wird Natriumsulfitlösung zugesetzt und anschließend das Silberbromid abfiltriert. Das Filtrat wird mit Natronlauge neutralisiert. Der entstandene Feststoff wird abfiltriert, mit VE-Wasser gewaschen, im Vakuum-Exsikkator über P₂O₅ getrocknet und aus Aceton umkristallisiert.

Ausbeute: 5.4 g (19 mmol) = 34% der Theorie, Lit.:^[42] 78%.

Schmelzpunkt: 115°C, Lit.:^[42] 129-130°C.



¹H-NMR δ = 7.57 (dd, J = 4.2 Hz, J = 8.5 Hz, 1 H, H³),
 (CDCl₃, 500 MHz): δ = 7.69 (d, J = 8.1 Hz, 1 H, H⁶),
 δ = 7.92 (d, J = 8.1 Hz, 1 H, H⁷),
 δ = 8.56 (dd, 4J = 1.6 Hz, J = 8.5 Hz, 1 H, H⁴),
 δ = 9.06 (dd, 4J = 1.5 Hz, J = 4.2 Hz, 1 H, H²).

¹³C-NMR δ = 121.6 (C^{4a}), 123.1 (C³), 124.8 (C⁵), 128.8 (C⁸), 130.6 (C⁶),
 (CDCl₃, 125.8 MHz): 133.2 (C⁷), 136.3 (C⁴), 145.9 (C^{8a}), 151.8 (C²).

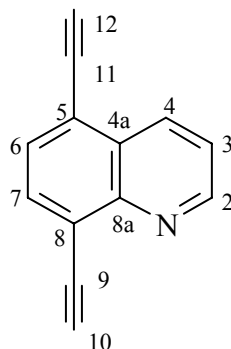
MS: 289, 287, 285 (48, 100, 50) [M⁺], 208, 206 (22, 25) [M⁺-Br], 127 (42) [M⁺-2Br], 104 (13), 100 (16) [M⁺-2Br-HCN], 98 (15), 74 (17) [C₆H₂⁺], 50 (18) [C₄H₂⁺], 28 (13).

10.2.2.2 5,8-Diethynylchinolin (2)

In einen 100mL-Schutzgaskolben werden unter Argon 55 mL Diisopropylamin, 3.78 g (13 mmol) 5,8-Dibromchinolin und 4.5 mL (3.1 g, 32 mmol) Trimethylsilylacetylen gefüllt. Nachdem 1 min gerührt wurde, werden 378 mg (0.539 mmol) Bis-(triphenylphosphin)-palladium(II)-dichlorid und 52.2 mg (0.274 mmol) Kupfer(I)iodid zugesetzt. Dann wird 17 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Diisopropylamin wird im Rotationsverdampfer bei einer Badtemperatur von 40°C im Vakuum entfernt. Es werden 40 mL Methanol und 28 mL 1N Kalilauge zugeben und 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Methanol wird im Rotationsverdampfer bei einer Badtemperatur von 40°C im Vakuum entfernt und die wässrige Phase dreimal mit je 40 mL Diethylether extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wird das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel 60 [Laufmittel Petrolether (Siedebereich bis 80°C): Essigsäureethylester 3:1 (v:v)] und anschließend an Kieselgel 60 [Petrolether (Siedebereich bis 80°C): Aceton 5:1(v:v)] gereinigt.

Ausbeute: 390 mg (2.2 mmol) = 17% der Theorie.

Schmelzbereich: 86-88°C (Zersetzung)



¹H-NMR
(CDCl₃, 500 MHz):

$\delta = 3.56$ (s, 1 H, H¹²),
 $\delta = 3.66$ (s, 1 H, H¹⁰),
 $\delta = 7.53$ (dd, $J = 4.3$ Hz, $J = 8.5$ Hz, 1 H, H³),
 $\delta = 7.71$ (d, $J = 7.4$ Hz, 1 H, H⁶),
 $\delta = 7.89$ (d, $J = 7.6$ Hz, 1 H, H⁷),
 $\delta = 8.65$ (dd, $^4J = 1.7$ Hz, $J = 8.4$ Hz, 1 H, H⁴),
 $\delta = 9.07$ (dd, $^4J = 1.7$ Hz, $J = 4.3$ Hz, 1 H, H²).

^{13}C -NMR $\delta = 80.1 (\text{C}^{12})$, $81.1 (\text{C}^{10})$, $84.4 (\text{C}^{11})$, $84.7 (\text{C}^9)$, $121.1 (\text{C}^{4a})$,
(CDCl_3 , 125.8 MHz): $122.4 (\text{C}^3)$, $123.4 (\text{C}^5)$, $128.8 (\text{C}^8)$, $130.7 (\text{C}^6)$, $133.9 (\text{C}^7)$,
 $134.9 (\text{C}^4)$, $148.1 (\text{C}^{8a})$, $151.6 (\text{C}^2)$.

IR: 3235 , s, $\nu(\text{C}\equiv\text{C}-\text{H})$; 3035 , m, $\nu(\text{Aryl}-\text{H})$; 2094 , m, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$; 1576 ,
 1497 , s, $\nu(\text{C}=\text{C}, \text{C}=\text{N})$; 846 , s, zwei benachbarte H im Aromaten.

MS: 177 (100) $[\text{M}^+]$, 178 (14) $[\text{M}^++\text{H}]$, 176 (11) $[\text{M}^+-\text{H}]$, 150 (21)
 $[\text{M}^+-\text{HCN}]$.

MS (hochaufgelöst): $m/z = 177.05781$ (ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_7\text{N}$: 177.05785).

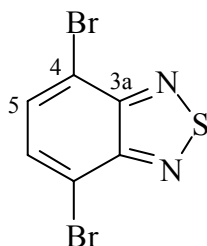
10.2.3 5,8-Diethinylchinoxalin (3)

10.2.3.1 4,7-Dibrom-2,1,3-benzothiadiazol^[43] (3a)

In einen mit einem 100mL-Tropftrichter mit Druckausgleich und einem Intensivkühler versehenen 500mL-Dreihalskolben werden unter Rühren 50 g (367 mmol) 2,1,3-Benzothiadiazol und 74 mL 48 proz. Bromwasserstoffsäure gegeben und am Rückfluss erhitzt. Das Ende des Rückflusskühlers wird mit einem Abgasschlauch versehen und mit dem Abzugsschacht verbunden. Innerhalb von 3 h werden 57 mL (176 g, 1.1 mol) Brom zuge tropft und gegen Ende der Bromzugabe werden nochmals 46 mL 48 proz. Bromwasserstoffsäure zugesetzt. Danach wird noch 2.5 h am Rückfluss erhitzt. Zur erkalteten Reaktionsmischung wird Natriumsulfitlösung gegeben. Der entstandene Feststoff wird abfiltriert und im Vakuum-Exsikkator über Blaugel getrocknet.

Ausbeute: 107 g (0.364 mol) = 99% der Theorie, Lit.^[67] 98%.

Schmelzbereich: $170\text{--}177^\circ\text{C}$, Lit.^[67] $184\text{--}185^\circ\text{C}$.



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz): $\delta = 7.71$ (s, 2 H, H^5).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125.8 MHz): $\delta = 113.9$ (C^4), 132.4 (C^5), 153.0 (C^{3a}).

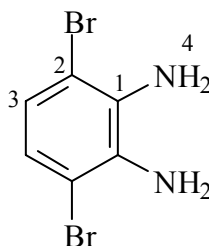
MS: 296, 294, 292 (51, 100, 49) [M^+], 215, 213 (26, 25) [$\text{M}^+ - \text{Br}$],
134 (12) [$\text{M}^+ - 2\text{Br}$].

10.2.3.2 1,2-Diamino-3,6-dibrombenzol^[44] (3b)

In einem 2L-Dreihalskolben mit Rückflusskühler werden 107 g (364 mmol) 4,7-Dibrom-2,1,3-benzothiadiazol in 324 mL VE-Wasser und 756 mL Essigsäure suspendiert und unter Rühren auf 60°C erwärmt. 216 g (3.30 mol) Zink werden auf einmal zugegeben, die Reaktionsmischung auf 70°C erwärmt und 3 h weitergerührt. Dann wird heiß abfiltriert, das Filtrat in 3.25 L 50 proz. Natronlauge gegossen, der Niederschlag abfiltriert und mit Diethylether gewaschen. Der Niederschlag wird erneut filtriert, aus VE-Wasser umkristallisiert und im Vakuum-Exsikkator über Phosphorpentoxid getrocknet.

Ausbeute: 47.8 g (0.180 mol) = 49% der Theorie.

Schmelzpunkt: 93°C , Lit.:^[44] $92\text{--}94^\circ\text{C}$.



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz): $\delta = 3.88$ (s, 4 H, H^4),
 $\delta = 6.83$ (s, 2 H, H^3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125.8 MHz): $\delta = 109.7$ (C^2), 123.2 (C^3), 133.7 (C^1).

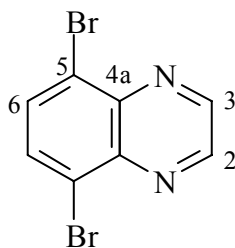
MS: 268, 266, 264 (48, 100, 51) [M^+], 187, 185 (4, 5) [$\text{M}^+ - \text{Br}$],
 168 (4) [$\text{M}^+ - \text{Br} - \text{NH}_3$], 158 (4) [$\text{M}^+ - \text{Br} - \text{HCN}$], 133 (4)
 [$\text{M}^+ - \text{Br} - \text{C}_4\text{H}_4$], 105 (6) [$\text{M}^+ - 2\text{Br}$], 78 (5) [$\text{C}_5\text{H}_4\text{N}^+$], 52 (7)
 [C_4H_4^+].

10.2.3.3 5,8-Dibromchinoxalin^[45] (3c)

In einem 2L-Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter mit Druckausgleich werden 47.8 g (180 mmol) 1,2-Diamino-3,6-dibrombenzol in 1.2 L Ethanol gelöst. Dann werden 21 mL (10.7 g, 184 mmol) wässrige Glyoxallösung (40 Gewichtsprozent) zugetropft und die Reaktionslösung 3 h am Rückfluss erhitzt. Aus der erkalteten Reaktionsmischung wird der ausgefallene Feststoff abfiltriert und am Rotationsverdampfer getrocknet.

Ausbeute: 34.4 g (119 mmol) = 66% der Theorie, Lit.:^[45] 71%.

Schmelzpunkt: 220°C, Lit.:^[45] 226-228°C.



$^1\text{H-NMR}$ $\delta = 7.98$ (s, 2 H, H^6),
(CDCl_3 , 500 MHz): $\delta = 8.99$ (s, 2 H, H^2).

$^{13}\text{C-NMR}$ $\delta = 124.0$ (C^5), 133.7 (C^6), 141.6 (C^{4a}), 146.0 (C^2).
(CDCl_3 , 125.8 MHz):

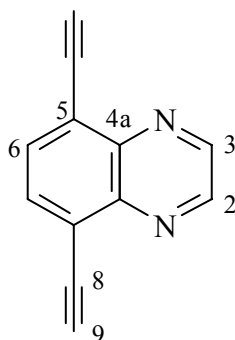
MS: 290, 288, 286 (47, 100, 51) [M^+], 263, 261, 259 (7, 15, 8) [$\text{M}^+ - \text{HCN}$],
236, 234, 232 (14, 29, 15) [$\text{M}^+ - 2\text{HCN}$], 209, 207 (3, 2) [$\text{M}^+ - \text{Br}$], 155,
153 (7, 7) [$\text{M}^+ - \text{Br} - 2\text{HCN}$], 128 (2) [$\text{M}^+ - 2\text{Br}$], 100 (4) [$\text{M}^+ - 2\text{Br} - \text{HCN}$],
74 (6) [C_6H_2^+].

10.2.3.4 5,8-Diethinylchinoxalin (3)

In einen 100mL-Schutzgaskolben werden unter Argon 3 g (10 mmol) 5,8-Dibromchinoxalin, 50 mL Diisopropylamin und 3.5 mL (2.4 g, 25 mmol) Trimethylsilylacetylen gefüllt. Nachdem 2 min gerührt wurde, werden 287.2 mg (0.409 mmol) Bis-(triphenylphosphin)-palladium(II)-dichlorid und 20.9 mg (0.110 mmol) Kupfer(I)iodid zugegeben und bei Raumtemperatur wird 18 h gerührt. Das Diisopropylamin wird im Rotationsverdampfer bei einer Badtemperatur von 40°C im Vakuum entfernt. Es werden 50 mL Methanol und 20.9 mL 1N Kalilauge zugesetzt und 1 h unter Argon bei Raumtemperatur gerührt. Das Methanol wird im Rotationsverdampfer bei einer Badtemperatur von 40°C im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel 60 (Laufmittel Petrolether (Siedebereich bis 80°C): Essigsäureethylester 2:1 (v:v)) gereinigt.

Ausbeute: 270 mg (152 mmol) = 15% der Theorie.

Schmelzbereich: 101-103°C (Zersetzung)



$^1\text{H-NMR}$ $\delta = 3.66$ (s, 2 H, H^9),
 (CDCl_3 , 500 MHz): $\delta = 7.92$ (s, 2 H, H^6),
 $\delta = 8.98$ (s, 2 H, H^2).

$^{13}\text{C-NMR}$ $\delta = 79.8$ (C^9), 85.5 (C^8), 123.4 (C^5), 134.3 (C^6), 143.3 (C^{4a}),
 (CDCl_3 , 125.8 MHz): 145.9 (C^2).

IR: 3211, m, $\nu(\text{C}\equiv\text{C-H})$; 3070, w, $\nu(\text{Aryl-H})$; 2107, m, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$; 1568,
 1487, m, $\nu(\text{C}=\text{C}, \text{C}=\text{N})$; 848, m, zwei benachbarte H im Aromaten.

MS: 178 (100) [M^+], 179 (14) [$\text{M}^+ + \text{H}$], 177 (7) [$\text{M}^+ - \text{H}$], 151 (34)
 [$\text{M}^+ - \text{HCN}$], 124 (17) [$\text{M}^+ - 2\text{HCN}$], 98 (12) [C_8H_2^+], 74 (19) [C_6H_2^+].

MS (hochaufgelöst): $m/z = 178.0539$ (ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{N}_2$: 178.0531).

10.2.4 Syntheseversuch von 4,8-Diethinyl-1,5-naphthyridin (4)

10.2.4.1 3-Amino-4-hydroxypyridin (4a)

In einer Hydrierapparatur werden 4.5 g (321 mmol) 3-Nitro-4-hydroxypyridin in 50 mL Ethanol mit Palladium auf Aktivkohle (10%) reduziert. Der Katalysator wird über eine G4-Fritte abgetrennt und das Ethanol im Rotationsverdampfer bei einer Badtemperatur von 40°C im Vakuum entfernt.

Die Reaktion wird mit folgendem Ansatz wiederholt:

5.1 g (363 mmol) 3-Nitro-4-hydroxypyridin in 50 mL Ethanol.

Für die nachfolgende Reaktion wird das Rohprodukt aus beiden Ansätzen ohne Reinigungsoperation eingesetzt.

10.2.4.2 Diethyl[(4-hydroxy-3-pyridyl)amino]methylenmalonat^[46] (4b)

In einem 1L-Dreihalskolben mit Rückflusskühler werden 600 mL Toluol, 29 mL (31.0 g, 143 mmol) Diethylethoxymethylenmalonat und das 3-Amino-4-hydroxypyridin (4a) 8 h zum Sieden erhitzt. Aus der erkalteten Reaktionsmischung wird der entstandene Feststoff abgenuzt und aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 9.7 g (35 mmol) = 51% der Theorie, Lit.:^[46] 58%.

Schmelzpunkt: 241°C, Lit.:^[46] 243.5-245.5°C.

10.2.4.3 3-Ethoxycarbonyl-4,8-dihydroxy-1,5-naphthyridin^[46] (4c)

In einen 500mL-Dreihalskolben mit Thermometer und Intensivkühler mit Blasenähler werden 8.68 g (31 mmol) Diethyl[(4-hydroxy-3-pyridyl)amino]methylenmalonat und 270 mL Diphenylether gefüllt. Die Reaktionsmischung wird mit einem Heizpilz 1 h auf 250°C erhitzt. Der Feststoff wird abfiltriert und mit *n*-Hexan gewaschen, bis das Filtrat klar ist. Dann wird das Rohprodukt mit 100 mL Benzol 1 h am Rückfluss erhitzt, nach dem Abkühlen filtriert und getrocknet. Die Rohausbeute beträgt 3.08 g (13 mmol). Zur Reinigung wird das

Rohprodukt bei $8 \cdot 10^{-2}$ mbar und 240°C sublimiert, wobei das Produkt als gelbe Substanz erhalten wird.

Ausbeute: 0.82 g (3.5 mmol) = 11% der Theorie, Lit.:^[46] 3.5%.

Schmelzpunkt: $> 300^{\circ}\text{C}$, sublimiert

10.2.4.4 3-Carboxy-4,8-dihydroxy-1,5-naphthyridin^[46] (4d)

In einem 100mL-Kolben werden 0.82 g (3.5 mmol) 3-Ethoxycarbonyl-4,8-dihydroxy-1,5-naphthyridin und 41 mL 4 proz. Natronlauge 4 h am Rückfluss erhitzt. Die erkaltete Reaktionslösung wird mit 3 M Salzsäure neutralisiert, der Feststoff abfiltriert und getrocknet.

Ausbeute: 0.36 g (1.7 mmol) = 50% der Theorie, Lit.:^[46] 77%.

Schmelzpunkt: $> 300^{\circ}\text{C}$, sublimiert unter Decarboxylierung

10.2.4.5 4,8-Dihydroxy-1,5-naphthyridin^[46] (4e)

Das 3-Carboxy-4,8-dihydroxy-1,5-naphthyridin wird bei 200°C und $8 \cdot 10^{-2}$ mbar sublimiert. Es bildet sich ein gelber Feststoff.

Ausbeute: 0.13 g (0.8 mmol) = 46% der Theorie, Lit.:^[46] 62%.

Schmelzpunkt: $> 300^{\circ}\text{C}$, sublimiert

10.2.4.6 4,8-Dichlor-1,5-naphthyridin^[46] (4f)

In einem 100mL-Kolben mit Intensivkühler werden 0.13 g (0.8 mmol) 4,8-Dihydroxy-1,5-naphthyridin, 33 mL Phosphoroxychlorid und 3.37 g (0.016 mol) Phosphorpentachlorid 2 h zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird überschüssiges Phosphoroxychlorid im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wird im Eisbad gekühlt. Dann wird vorsichtig eisgekühlte, verdünnte Ammoniak-Lösung zugegeben. Der Feststoff wird abfiltriert, mit Ethanol / Wasser [1:1 (v:v)] und Wasser gewaschen und an Luft getrocknet.

Ausbeute: 0.04 g (0.2 mmol) = 25% der Theorie.

Schmelzbereich: $240\text{--}250^{\circ}\text{C}$, Lit.:^[46] $278\text{--}279^{\circ}\text{C}$.

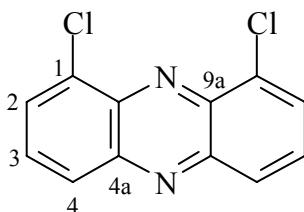
10.2.5 Syntheseversuch von 1,9-Diethinylphenazin (5)

10.2.5.1 1,9-Dichlorphenazin^[47] (5a)

In einem 500mL-Dreihalskolben werden 300 mL Toluol, 16.7 g (106 mmol) *o*-Chlornitrobenzol, 11 mL (13.3 g, 104 mmol) *m*-Chloranilin und 60 g gepulvertes Kaliumhydroxid 2 h am Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Rohprodukt abfiltriert und aus Ligoirum umkristallisiert.

Ausbeute: 4.8 g (19 mmol) = 19% der Theorie, Lit.:^[47] 32%.

Schmelzpunkt: 199°C, Lit.:^[47] 208-209°C.



¹H-NMR
(CDCl₃, 500 MHz): δ = 7.79 (t, J = 8.0 Hz, 2 H, H³),
 δ = 8.00 (dd, 4J = 1.2 Hz, J = 7.3 Hz, 2 H, H²),
 δ = 8.19 (dd, 4J = 1.2 Hz, J = 8.8 Hz, 2 H, H⁴).

¹³C-NMR
(CDCl₃, 125.8 MHz): δ = 128.6 (C⁴), 130.4 (C²), 130.7 (C³), 133.9 (C¹), 140.0 (C^{9a}),
144.2 (C^{4a}).

IR: 1618, 1587, 1476, m, ν (C=C, C=N); 1123, m, ν (Aryl-Cl); 757, s, drei benachbarte H im Aromaten.

MS: 253, 251, 249 (1, 9, 14) [M⁺], 252, 250, 248 (10, 66, 100) [M⁺-H],
216, 214 (1, 3) [M⁺-Cl], 215, 213 (7, 23) [M⁺-H-Cl], 179 (1)
[M⁺-2Cl], 178 (4) [M⁺-H-2Cl], 151 (3) [M⁺-H-2Cl-HCN], 124 (8)
[M⁺-H-2Cl-2HCN], 75 (6) [C₆H₃⁺].

10.2.5.2 1,9-Diethinylphenazin (5)

a) In einem 50mL-Schutzgaskolben werden 1.0 g (4.0 mmol) 1,9-Dichlorphenazin, 8 mL Diethylamin und 9.4 mL (8.1 g, 32 mmol) 2-Methyl-3-butin-2-ol 1 min unter Argon gerührt. Dann werden 560 mg (0.8 mmol) Bis-(triphenylphosphin)-palladium(II)-dichlorid und 11 mg (0.06 mmol) Kupfer(I)iodid zugegeben und die Reaktionsmischung 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Diethylamin wird am Rotationsverdampfer bei einer Badtemperatur von 40°C entfernt. Es wird 1 mL VE-Wasser zugegeben, um die Reaktion abubrechen, und anschließend wieder entfernt. Nach Zugabe von 15 mL Toluol und 0.24 g Natriumhydroxid wird die Reaktionsmischung 2 h am Rückfluss erhitzt. Aus der abgekühlten Reaktionsmischung wird das Toluol am Rotationsverdampfer bei einer Badtemperatur von 40°C im Vakuum entfernt. Die erhaltene zähe schwarze Masse wird in eine Sublimationsapparatur überführt und bei 0.4 mbar und 60°C sublimiert. In einer Direkteinlass-Analyse konnte im Massenspektrometer ein Teil der Produktmischung als Edukt identifiziert werden.

b) 2.5 g (10 mmol) 1,9-Dichlorphenazin, 40 mL Diisopropylamin und 3.4 ml (2.4 g, 24 mmol) Trimethylsilylacetylen werden 1 min unter Argon gerührt. Dann werden 282.2 mg (0.4 mmol) Bis-(triphenylphosphin)-palladium(II)-dichlorid und 38.9 mg (0.2 mmol) Kupfer(I)iodid hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wird 16.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Diisopropylamin wird am Rotationsverdampfer bei einer Badtemperatur von 40°C im Vakuum entfernt. Dem Rückstand werden 60 mL Methanol und 20 mL 1N Kalilauge zugesetzt und die Reaktionsmischung 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Methanol am Rotationsverdampfer bei einer Badtemperatur von 40°C im Vakuum entfernt. Die Direkteinlass-Analyse im Massenspektrometer zeigt das Molekulargewicht des Eduktes, sowie das Molekulargewicht des Triphenylphosphinoxides.

c) Unter Argon wird eine Reaktionsmischung aus 2.5 g (10 mmol) 1,9-Dichlorphenazin, 15 mL Diisopropylamin, 8.5 mL Acetonitril, 3.5 mL (2.4 g, 25 mmol) Trimethylsilylacetylen, 240.4 mg (0.3 mmol) Bis-(triphenylphosphin)-palladium(II)-dichlorid und 17.4 mg (0.09 mmol) Kupfer(I)iodid hergestellt und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird die Mischung unter Argon auf drei in Diisopropylamin desaktivierte PTFE-Schrumpfschläuche der Firma BEMU aufgeteilt, diese abgeschmolzen und 6 d bei 12 kbar in einer Hochdruck-Anlage der Firma Hofer auf 40°C erwärmt. Nach Abkühlen und Entspannen des Autoklaven werden das Diisopropylamin und das Acetonitril am Rotationsverdampfer bei einer Badtemperatur von 40°C im Vakuum entfernt. Es werden 35 mL Methanol und 21 mL 1N

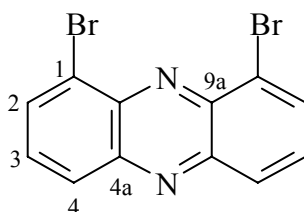
Kalilauge zugefügt und die Reaktionsmischung 90 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Methanol am Rotationsverdampfer bei einer Badtemperatur von 40°C im Vakuum entfernt und der Rückstand dreimal mit je 40 mL Diethylether extrahiert. Der Ether wird entfernt. Die GC/MS-Analyse zeigt als Hauptbestandteil den Molmassenpeak des Eduktes. Daneben findet sich ein Signal für das Triphenylphosphinoxid.

10.2.5.3 1,9-Dibromphenazin (5b)

In einem 500mL-Dreihalskolben werden 300 mL Toluol, 21.4 g (106 mmol) *o*-Bromnitrobenzol, 18.5 g (108 mmol) *m*-Bromanilin und 60 g gepulvertes Kaliumhydroxid 2 h am Rückfluss erhitzt. Das Rohprodukt wird noch heiß abfiltriert und dann nacheinander aus Ligroin, Ethanol und Benzol umkristallisiert. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel 60 [Laufmittel Petrolether (Siedebereich bis 80°C): Essigsäureethylester 5:1 (v:v)] gereinigt.

Ausbeute: 0.21 g (0.6 mmol) = 0.6% der Theorie.

Schmelzpunkt: 150°C, Lit.:^[68] 185-187°C (aus *n*-Hexan).



¹H-NMR $\delta = 7.73$ (t, $J = 8.0$ Hz, 2 H, H³),
 (CDCl₃, 500 MHz): $\delta = 8.22$ (s, 2 H, H²),
 $\delta = 8.24$ (d, $J = 3.2$ Hz, 2 H, H⁴).

¹³C-NMR $\delta = 125.0$ (C¹), 129.2 (C⁴), 131.3 (C³), 134.1 (C²), 141.0 (C^{4a}),
 (CDCl₃, 125.8 MHz): 144.2 (C^{9a}).

MS: 341, 339, 337 (5, 13, 8) [$M^+ + H$], 340, 338, 336 (47, 100, 49) [M^+],
 259, 257 (28, 31) [$M^+ - Br$], 178 (33) [$M^+ - 2Br$], 151 (18)
 [$M^+ - 2Br - HCN$], 129 (12) [$C_9H_7N^+$], 100 (15) [C_7HN^+], 75 (33)
 [$C_6H_3^+$], 28 (28) [$C_2H_4^+$].

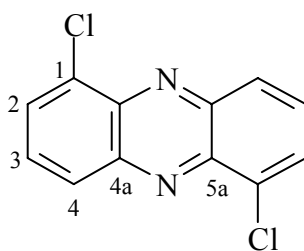
10.2.6 Syntheseversuch von 1,6-Diethinylphenazin (6)

10.2.6.1 1,6-Dichlorphenazin^[48] (6a)

In einen 1L-Dreihalskolben mit Rückflusskühler und KPG-Rührer werden 450 mL Benzol, 50 mL (60.7 g, 476 mmol) *o*-Chloranilin und 134 mL (181 g, 1.146 mol) *o*-Chlornitrobenzol gerührt. Dann werden 150 g gepulvertes Kaliumhydroxid zugegeben und die Reaktionsmischung 8 h zum Sieden erhitzt. Die erkaltete Reaktionsmischung wird in 3 L Wasser gegossen und der Feststoff abfiltriert. Einer Flash-Chromatographie an neutralem Aluminiumoxid (Laufmittel Benzol) des Rohproduktes folgt eine Säulenchromatographie unter gleichen Bedingungen zur Reinigung des Produktes.

Ausbeute: 2.9 g (12 mmol) = 2% der Theorie, Lit.:^[48] 5.5%.

Schmelzpunkt: 266°C, Lit.:^[48] 266-267°C.



1H -NMR δ = 7.80 (t, J = 8.0 Hz, 2 H, H^3),
 (CDCl₃, 500 MHz): δ = 8.00 (dd, 4J = 1 Hz, J = 7.3 Hz, 2 H, H^2),
 δ = 8.32 (dd, 4J = 1 Hz, J = 8.9 Hz, 2 H, H^4).

^{13}C -NMR $\delta = 129.3 (\text{C}^4), 130.4 (\text{C}^2), 130.7 (\text{C}^3), 133.1 (\text{C}^1), 140.4 (\text{C}^{5a}),$
($\text{CDCl}_3, 125.8 \text{ MHz}$): $143.8 (\text{C}^{4a}).$

MS: 253, 251, 249 (1, 9, 13) $[\text{M}^+]$, 252, 250, 248 (11, 64, 100) $[\text{M}^+-\text{H}]$, 216,
214 (1, 3) $[\text{M}^+-\text{Cl}]$, 215, 213 (8, 23) $[\text{M}^+-\text{H}-\text{Cl}]$, 178 (4) $[\text{M}^+-\text{H}-2\text{Cl}]$,
151 (3) $[\text{M}^+-\text{H}-2\text{Cl}-\text{HCN}]$, 124 (6) $[\text{M}^+-\text{H}-2\text{Cl}-2\text{HCN}]$, 75 (5) $[\text{C}_6\text{H}_3^+]$.

10.2.6.2 1,6-Diethinylphenazin (6)

In einem 100mL-Schutzgaskolben werden 2.52 g (10 mmol) 1,6-Dichlorphenazin, 40 mL Diethylamin und 3.5 mL (2.4 g, 25 mmol) Trimethylsilylacetylen 1 min unter Argon gerührt. Dann werden 234.5 mg (0.3 mmol) Bis-(triphenylphosphin)-palladium(II)-dichlorid und 16.9 mg (0.089 mmol) Kupfer(I)iodid zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 22 h unter Argon bei Raumtemperatur gerührt. Dann werden 40 mL Methanol und 20 mL 1N Kalilauge zugefügt und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Methanol wird im Rotationsverdampfer bei einer Badtemperatur von 40°C im Vakuum entfernt und die Reaktionsmischung zweimal mit je 100 mL Diethylether extrahiert. In einer Direkteinlass-Analyse konnte im Massenspektrometer nur ein kleiner Anteil des Eduktes identifiziert werden, zudem trat als Hauptkomponente das Triphenylphosphinoxid auf.

10.2.7 Syntheserversuch von 1,5-Diethinylanthrachinon (8)

a) In einem 250mL-Schutzgaskolben werden 100 mL Diethylamin, 6 g (22 mmol) 1,5-Dichloranthrachinon und 5.1 mL (4.4 g, 52 mmol) 2-Methyl-3-buten-2-ol unter Argon 1 min gerührt. Dann werden 287.4 mg (0.4 mmol) Bis-(triphenylphosphin)-palladium(II)-dichlorid und 41 mg (0.2 mmol) Kupfer(I)iodid zugegeben und die Reaktionsmischung 19 h bei Raumtemperatur weitergerührt. Das Diethylamin wird am Rotationsverdampfer bei einer Badtemperatur von 40°C im Vakuum entfernt und dann werden 2 mL VE-Wasser zugegeben und wieder entfernt. Es werden 1.3 g Natriumhydroxid und 82 mL Toluol zugesetzt und die Reaktionsmischung 2 h zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird das Toluol am

Rotationsverdampfer bei einer Badtemperatur von 40°C im Vakuum entfernt. Die Direkteinlass-Analyse im Massenspektrometer zeigt das Molekulargewicht des Eduktes.

b) 4.1 g (15 mmol) 1,5-Dichloranthrachinon, 60 mL Diisopropylamin und 5 mL (3.5 g, 35 mmol) Trimethylsilylacetylen werden unter Argon 1 min gerührt. Dann werden 406.8 mg (0.6 mmol) Bis-(triphenylphosphin)-palladium(II)-dichlorid und 55.2 mg (0.3 mmol) Kupfer(I)iodid zugefügt und die Reaktionsmischung 18.5 h bei Raumtemperatur weitergerührt. Das Diisopropylamin wird am Rotationsverdampfer bei einer Badtemperatur von 40°C im Vakuum entfernt. Es werden 80 mL Methanol und 30 mL 1N Kalilauge zugegeben und die Reaktionsmischung 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Methanol am Rotationsverdampfer bei einer Badtemperatur von 40°C im Vakuum entfernt. Die Direkteinlass-Analyse im Massenspektrometer zeigt den Peak für das Molekulargewicht des Eduktes.

10.3 Übrige Verbindungen

Die folgenden Verbindungen wurden mir freundlicherweise zur Verfügung gestellt:

2,4-Bis(dimethylamino)-6-methylpyrimidin (**22**), 2,4-Bis(dimethylamino)-5,6-dimethylpyrimidin (**23**), 2,4-Bis(dimethylamino)-5-ethyl-6-methylpyrimidin (**24**) und 2,4-Bis(dimethylamino)-5-isopropyl-6-methylpyrimidin (**22**) von Frau Prof. Dr. M. Mazik.

5-Ethynylpyrimidin (**9**) von Frau Dr. A. Gehrke.^[49]

Mit der angegebenen Reinheit wurden die folgenden Verbindungen bei der Firma Aldrich käuflich erworben:

1,5-Dichloranthrachinon: 96%, 4-Methylpyrimidin (**12**): 97%, 2-Aminopyrimidin (**13**): 97%, 2-Amino-4-methylpyrimidin (**14**): 97%, 2-Amino-4,6-dimethylpyrimidin (**15**): 95%, 2-Amino-4-chlor-6-methylpyrimidin (**16**): 97%, 2-Amino-4,6-dichlorpyrimidin (**17**): 99%, 2-Amino-4-chlor-6-methoxypyrimidin (**18**): 95%, 2-Amino-4-methoxy-6-methylpyrimidin (**19**): 98%, 2-Amino-4,6-dimethoxypyrimidin (**20**): 98% und 2-Amino-4-hydroxy-6-methylpyrimidin (**21**): 98%.

11 Röntgenstrukturanalyse

Mit einem Siemens SMART CCD-Diffraktometer wurden die Daten der Röntgenstrukturanalyse aufgezeichnet.

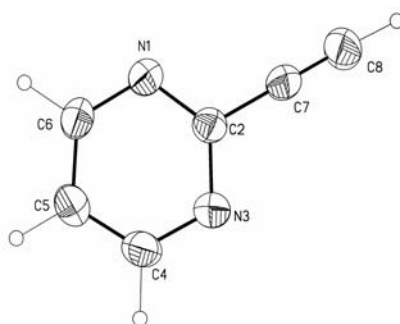
Tab. 10.1: Kristalldaten und Strukturverfeinerungen von **1**.

1		
Identification code	etprmlm	
Empirical formula	$C_6H_4N_2$	
Formula weight	104.11	
Density (calculated) $[g/cm^3]$	1.303	
F(000)	972	
Temperature [K]	203 (2)	
Crystal size [mm]	0.28 x 0.71 x 0.72	
Crystal colour	light yellow	
Crystal description	rod	
Wavelength $[\text{\AA}]$	0.71073	
Crystal system	trigonal	
Space group	$R3c$	
Unit cell dimensions $[\text{\AA}, ^\circ]$	$a = 19.611 (5)$	$\alpha = 90$
	$b = 19.611 (5)$	$\beta = 90$
	$c = 7.1719 (19)$	$\gamma = 120$
Volume $[\text{\AA}^3]$	2388.7 (11)	
Z	18	
Cell measurement reflections used	3856	
Cell measurement theta min/max $[\circ]$	2.08 to 28.31	
Diffractometer control software	Bruker AXS SMART Vers. 5.054 1997/98	
Diffractometer measurement device	Siemens SMART CCD area detector system	
Diffractometer measurement method	Fullsphere data collection	
	in omega at 0.3 scan width	
	four runs with 636 frames, $\phi = 0,88,180,270^\circ$	
Detector distance [cm]	4.457	
Theta range for data collection $[\circ]$	2.08 to 28.31	
Completeness to theta = 28.3°	100.0%	
Index ranges	$-26 \leq h \leq 25, -26 \leq k \leq 26, -8 \leq l \leq 9$	
Computing data reduction	Bruker AXS SAINT program Vers. 6.0	
Absorption coefficient $[mm^{-1}]$	0.083	
Computing absorption correction	Bruker AXS SADABS program multiscan	
Absorption correction details	'R.H. Blessing, Acta Cryst. (1995) A51 33-38'	
R(merg) before/after correction	0.0786 / 0.0638	
Max/min transmission	1.00 / 0.501	
Computing structure solution	Bruker AXS SHELXTL Vers. 5.10	
	DOS/WIN95/NT	
Computing structure refinement	Bruker AXS SHELXTL Vers. 5.10	
	DOS/WIN95/NT	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	

1

Reflections collected	9552
Independent reflections	1299 [R(int) = 0.0898]
Data / restraints / parameters	1098 / 1 / 74
Goodness-of-fit on F^2	1.036
Weighting details	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (a? * P)^2 + b? * P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Final R indices [I > 2sigma(I)]	$R_1 = 0.0438$, $wR_2 = 0.107$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0499$, $wR_2 = 0.1105$
Absolute structure parameter	-2(3)
Absolute structure details	Flack H.D., Acta Cryst. A39 (1983) 876-881 absolute structure cannot be determined reliably
Largest diff. and hole [$e \cdot \text{\AA}^{-3}$]	0.233 and -0.182
Treatment of hydrogen atoms	Riding model on idealized geometries with the 1.2 fold isotropic displacement parameters of the equivalent U_{ij} of the corresponding carbon atom; Etynyl hydrogen atom position taken from a Fourier-map and also refined as riding group with the 1.2 fold isotropic displacement parameters of the equivalent U_{ij} of the corresponding carbon atom.

ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **1**:



Tab. 10.2: H-Atomkoordinaten x, y und z [$\cdot 10^4$] sowie äquivalente isotrope atomare Temperaturfaktoren $U(eq)$ [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$] von **1**.

	x	y	z	$U(eq)$
H(4)	8098	7359	659	54
H(5)	9355	7498	650	51
H(6)	9461	6387	1337	53
H(8)	5861	3693	2085	68(6)

Tab. 10.3: Atomkoordinaten x, y und z [$\cdot 10^4$] sowie äquivalente isotrope atomare Temperaturfaktoren $U(\text{eq})$ [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$] von **1**.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
N(1)	8317(1)	5636(1)	1621(2)	41(1)
C(2)	7622(1)	5612(1)	1558(2)	35(1)
N(3)	7505(1)	6219(1)	1242(2)	44(1)
C(4)	8153(1)	6908(1)	910(3)	45(1)
C(5)	8897(1)	6998(1)	906(2)	43(1)
C(6)	8950(1)	6340(1)	1293(3)	45(1)
C(7)	6926(1)	4847(1)	1826(3)	42(1)
C(8)	6359(1)	4223(1)	1994(3)	56(1)

Tab. 10.4: Anisotrope atomare Temperaturfaktoren [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$] von **1**.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
N(1)	36(1)	38(1)	52(1)	0(1)	- 2(1)	20(1)
C(2)	37(1)	32(1)	38(1)	- 2(1)	- 1(1)	18(1)
N(3)	42(1)	35(1)	57(1)	3(1)	4(1)	22(1)
C(4)	50(1)	35(1)	53(1)	4(1)	5(1)	23(1)
C(5)	40(1)	35(1)	47(1)	- 1(1)	4(1)	13(1)
C(6)	32(1)	45(1)	56(1)	- 2(1)	- 3(1)	19(1)
C(7)	38(1)	36(1)	58(1)	0(1)	1(1)	23(1)
C(8)	46(1)	34(1)	85(2)	0(1)	7(1)	19(1)

Tab. 10.5: Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$] von **1**.

Bindungslängen:			
N(1)-C(6)	1.338(2)	N(3)-C(4)	1.335(2)
N(1)-C(2)	1.341(2)	C(4)-C(5)	1.378(3)
C(2)-N(3)	1.340(2)	C(5)-C(6)	1.375(2)
C(2)-C(7)	1.451(2)	C(7)-C(8)	1.178(2)
Bindungswinkel:			
C(6)-N(1)-C(2)	115.63(12)	N(3)-C(4)-C(5)	122.74(15)
N(3)-C(2)-N(1)	126.68(14)	C(6)-C(5)-C(4)	116.86(14)
N(3)-C(2)-C(7)	116.82(13)	N(1)-C(6)-C(5)	122.52(14)
N(1)-C(2)-C(7)	116.48(13)	C(8)-C(7)-C(2)	178.3 (2)
C(4)-N(3)-C(2)	115.53(14)		

12 Literatur

- [1] G. R. Desiraju, *Crystal Engineering. The Design Of Organic Solids*, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam **1989**.
- [2] T. S. M. Ohkita, K. Nakatani, T. Tsuji, *Chem. Commun.* **2001**, 1454 - 1455.
- [3] G. R. Desiraju, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2541 - 2558; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2311 - 2327.
- [4] G. R. Desiraju, T. Steiner, *The Weak Hydrogen Bond*, Oxford University Press Inc., New York **1999**.
- [5] P. Rademacher, *Strukturen organischer Moleküle*, VCH, Weinheim **1987**.
- [6] L. J. Prins, D. N. Reinhoudt, P. Timmermann, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2446 - 2492; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, 40, 2383 - 2426.
- [7] T. Steiner, I. Majerz, C. C. Wilson, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2728 - 2731; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, 40, 2651 - 2654.
- [8] T. Koopmans, *Physica* **1934**, 1, 104 - 112.
- [9] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, Teubner, Stuttgart **1996**.
- [10] R. Boese, *Chem. Uns. Zeit* **1989**, 23, 77 - 85.
- [11] W. H. Bragg, W. L. Bragg, *Proc. Roy. Soc.* **1913**, A88, 428 - 434.
- [12] D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker, C. R. Brundle, *Molecular Photoelectron Spectroscopy*, Wiley-Interscience, London **1970**.
- [13] K. Kimura, S. Katsumata, Y. Achiba, T. Yamazuki, S. Iwata, *Handbook of HeI Photoelectron Spectra of Fundamental Organic Molecules*, Japan Scientific Societies Press, Tokyo **1981**.
- [14] M. Klessinger, P. Rademacher, *Angew. Chem.* **1979**, 91, 885 - 896; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, 18, 826 - 837.
- [15] H. Bock, B. G. Ramsey, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 773 - 792; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, 12, 734 - 753.
- [16] A. Einstein, *Ann. Phys.* **1905**, 17, 132 - 138.
- [17] P. Rademacher, T. Coskun, K. Kowski, O. Larionov, A. de Meijere, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 2953 - 2962.
- [18] J. Franck, *Trans. Faraday Soc.* **1925**, 21, 536 - 542.
- [19] E. U. Condon, *Phys. Rev.* **1928**, 32, 858 - 872.
- [20] C. R. Brundle, A. D. Baker, *Electron Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications, Vol. 1*, Academic Press Inc. Ltd, London **1977**.

- [21] J. W. Rabalais, *Principles of Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*, Wiley-Interscience, New York **1977**.
- [22] N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 8127 - 8134.
- [23] U. Burkert, N. L. Allinger, *Molecular Mechanics*, American Chemical Society, Washington D. C. **1982**.
- [24] T. Clark, *A Handbook of Computational Chemistry*, Wiley, New York **1985**.
- [25] K. B. Lipkowitz, D. B. Boyd, *Reviews in Computational Chemistry*, VCH, Weinheim **1990**.
- [26] W. J. Hehre, L. Radom, P. v. R. Schleyer, J. A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York **1986**.
- [27] E. Schrödinger, *Naturw.* **1926**, *14*, 664 - 673.
- [28] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healey, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3902 - 3909.
- [29] J. J. P. Stewart, *J. Comp. Chem.* **1989**, *10*, 209 - 220.
- [30] M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4899 - 4907.
- [31] M. Ernzerhof, J. P. Perdew, K. Burke, *Top. Curr. Chem.* **1996**, *180*, 1 - 30.
- [32] O. Wiest, K. N. Houk, *Top. Curr. Chem.* **1996**, *183*, 1 - 24.
- [33] R. Hoffmann, *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 1 - 9.
- [34] R. Hoffmann, A. Imamura, W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 1499 - 1509.
- [35] R. F. Heck, *Palladium Reagents in Organic Synthesis*, Academic Press, London **1985**.
- [36] L. D. Ciana, A. Haim, *J. Heterocyclic Chem.* **1984**, *21*, 607 - 608.
- [37] D. E. Ames, D. Bull, C. Takundwa, *C. Synthesis* **1981**, 364 - 365.
- [38] R. Ziessel, J. Suffert, M.-T. Youinou, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 6535 - 6546.
- [39] S. Takahashi, Y. Kuroyama, K. Sonogashira, N. Hagihara, *C. Synthesis* **1980**, 627 - 630.
- [40] T. Eckert, J. Ipaktschi, *Monatsh. Chem.* **1998**, *129*, 1035 - 1048.
- [41] T. Sakamoto, M. Shiraiwa, Y. Kondo, H. Yamanaka, *C. Synthesis* **1983**, 312 - 314.
- [42] P. B. D. De La Mare, M. Kiamud-Din, J. H. Ridd, *J. Chem. Soc.* **1960**, 561 - 565.
- [43] K. Pilgram, M. Zupan, R. Skiles, *J. Heterocyclic Chem.* **1970**, *7*, 629 - 633.
- [44] R. Naef, H. Balli, *Helv. Chim. Acta* **1978**, *61*, 2958 - 2973.
- [45] T. Yamamoto, K. Sugiyama, T. Kushida, T. Inoue, T. Kanbara, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3930 - 3937.
- [46] E. V. Brown, A. C. Plaszc, *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 1331 - 1335.
- [47] H. Otomasu, *Chem. Pharm. Bull.* **1955**, *3*, 365 - 369.

- [48] I. J. Pachter, M. C. Kloetzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 4958 - 4961.
- [49] A. Gehrke, *Zur Natur von C-H...N-Wechselwirkungen*, Dissertation, Universität GH Essen **2000**.
- [50] S. Furberg, J. Groggaard, B. Smedsrud, *Acta Chem. Scand.* **1979**, B33, 715 - 724.
- [51] AK Boese, Persönliche Mitteilung, Sept. 2003.
- [52] R. Gleiter, E. Heilbronner, V. Hornung, *Helv. Chim. Acta* **1972**, 55, 255 - 274.
- [53] S. Elbel, K. Lienert, A. Krebs, H. tom Dieck, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 1785 - 1797.
- [54] R. Griebel, G. Hohlneicher, F. Dörr, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1974**, 1, 185 - 206.
- [55] M. H. Palmer, W. Moyes, M. Spiers, *J. Mol. Struct.* **1980**, 62, 165 - 187.
- [56] W. Zielinski, M. Mazik, *Heterocycles* **1994**, 38, 375 - 382.
- [57] S. Fujisawa, I. Oonishi, S. Masuda, K. Ohno, Y. Harada, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 4250 - 4254.
- [58] K. Imura, N. Kishimoto, K. Ohno, *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 9111 - 9122.
- [59] P. Rademacher, K. Kowski, A. R. Katritzky, S. N. Denisenko, *J. Mol. Struct.* **1999**, 513, 47 - 62.
- [60] R. Egdell, J. C. Green, C. N. R. Rao, *Chem. Phys. Lett.* **1975**, 33, 600 - 607.
- [61] C. Cauletti, C. Furlani, A. Palma, M. N. Piancastelli, K. D. Schleinitz, D. Gloyna, *J. Prakt. Chem.* **1985**, 327, 829 - 836.
- [62] G. Bieri, E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* **1974**, 57, 546 - 551.
- [63] C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 165 - 195.
- [64] J. J. P. Stewart, *MOPAC93.00*, Fujitsu Ltd., Tokyo **1993**.
- [65] SPARTAN Version 5.0, Wavefunction, Inc., Irvine **1997**.
- [66] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. M. Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, A. P. Y., Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, *Gaussian 98, Revision A.7*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA **1998**.

- [67] V. G. Pesin, A. M. Khaletskii, C. Chzichzhun, *J. Gen. Chem. (USSR), Engl. Transl.* **1957**, 27, 1648 - 1653.
- [68] P. R. Buckland, S. P. Gulliford, R. S. Herbert, F. G. Holliman, *J. Chem. Res. (M)* **1981**, 12, 4201 - 4227.

Lebenslauf

Name: Ursula Maria Lottermoser
Geburtsdatum: 18.07.1970
Geburtsort: Essen
Anschrift: Borbecker Str. 224
45355 Essen

Schulausbildung:

Juli 1977 – Juli 1981 Höltingschule (städt. Grundschule) in Essen
Sep. 1981 – Juni 1990 Städt. Mädchengymnasium in Essen

Studium:

Sep. 1990 - Aug. 1997 Studium an der Universität GH Essen im integrierten
Studiengang Chemie DII, Abschluß: Diplom-Chemikerin
Sep. 1997 - Jan. 2004 Promotion an der Universität GH Essen und Universität
Duisburg-Essen, Standort Essen, im Arbeitskreis von Herrn
Prof. Dr. P. Rademacher